

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie

Entwicklung und Optimierung eines neuen Verfahrens zur
Abtrennung von Permanentgasen aus CO₂-Gärungsgas mit
einem CO₂-Kältekreislauf

Ulrich J. Buchhauser

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Horst-Christian Langowski

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Roland Meyer-Pittroff, i.R.

2. Univ.-Prof. Dr. Martin Faulstich

3. Univ.-Prof. Dr. Eberhard Geiger, i.R.

(schriftliche Beurteilung)

Die Dissertation wurde am 26.01.2010 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 21.10.2010 angenommen.

Für meinen Vater

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

München, den 23.01.2010

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie am Wissenschaftszentrum Weihenstephan der TU München. Die Arbeit wäre ohne die Unterstützung durch eine Vielzahl von Personen in dieser Form nicht möglich gewesen. Daher geht mein besonderer Dank an:

- meinen Doktorvater, Herrn Univ.-Prof. i. R. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff, der mich in jeder Phase der Arbeit mit Rat und Tat unterstützt hat
- Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Horst-Christian Langowski für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes
- Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich für seine Unterstützung während meiner Monate am Lehrstuhl Rohstoff- und Energietechnik am Wissenschaftszentrum Weihenstephan der TU München und seine Mitwirkung an der Prüfung
- Frau Dr.-Ing. Angelika Großer, die mir durch ihre exzellente Vorarbeit den Weg für das erfolgreiche Abschließen des Projektes erst geebnet hat
- Herrn Dr.-Ing. E.h. Volker Kronseder für das Stipendium im Anschluss an die Projektfinanzierung
- Herrn Dipl.-Ing. Harald Bender, während der Projektlaufzeit Kronos AG, der durch sein umfassendes Fachwissen in jeder Situation weiter wusste
- die Herren Werner Sauer, Gunnar Kramp, Henning Laubrock und Michael Seip der Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co. KG für die unermüdliche Unterstützung und das entgegengebrachte Verständnis während meiner vielen Wochen in Flensburg
- Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Jadran Vrabec für die thermodynamische Modellierung des Verfahrens
- die Deutsche Bundesstiftung Umwelt, die die vorliegende Arbeit finanziert und damit erst möglich gemacht hat. Besonders Herrn Dr.-Ing. Jörg Lefèvre möchte ich für die Unterstützung danken.
- meine „Übersetzerin“ Katharina.
- alle meine ehemaligen Kollegen vom ehemaligen Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik, die mir stets bei Problemen geholfen haben und zur rechten Zeit auch für die notwendige Entspannung gesorgt haben. Durch sie habe ich viel gelernt, und ich werde die gemeinsame Zeit nie vergessen.
- meine Familie, die mir das Studium ermöglichte
- meine geliebte Andrea, die mir stets zur Seite stand.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen von CO₂	4
2.1	Herkunft von Handels-CO ₂	4
2.2	Stoffdaten von CO ₂	5
2.3	Bedeutung von CO ₂	6
2.3.1	<i>Bedeutung von CO₂ in der Atmosphäre.....</i>	<i>6</i>
2.3.2	<i>Bedeutung von CO₂ in der Atemluft.....</i>	<i>8</i>
2.4	Technische Einsatzgebiete für CO ₂	9
2.5	Der CO ₂ -Haushalt einer Brauerei	10
3	Grundlagen der CO₂-Gewinnung	18
3.1	Historische Entwicklung der CO ₂ -Gewinnung	18
3.2	Verfahren zur Gewinnung von technischem CO ₂	19
3.3	Standardkomponenten einer Gewinnungsanlage für Gärungs-CO ₂	20
3.3.1	<i>Der Gärkeller als CO₂-Quelle.....</i>	<i>21</i>
3.3.2	<i>Aufgaben des Schaumabscheiders bei der CO₂-Gewinnung</i>	<i>22</i>
3.3.3	<i>Aufgaben des Rohgaswäschers bei der CO₂-Gewinnung</i>	<i>23</i>
3.3.4	<i>Aufgaben des Gasballons bei der CO₂-Gewinnung.....</i>	<i>25</i>
3.3.5	<i>Aufgaben des Kompressors bei der CO₂-Gewinnung.....</i>	<i>26</i>
3.3.6	<i>Aufgaben des Trockners bei der CO₂-Gewinnung.....</i>	<i>27</i>
3.3.7	<i>Aufgaben des Reinigers bei der CO₂-Gewinnung</i>	<i>29</i>
3.3.8	<i>Aufgaben des CO₂-Verflüssigers bei der CO₂-Gewinnung.....</i>	<i>31</i>
3.3.9	<i>Aufgaben des CO₂-Lagertanks bei der CO₂-Gewinnung.....</i>	<i>33</i>
3.4	CO ₂ -Gewinnungsverfahren nach dem Stand der Technik	34
3.4.1	<i>Grundlagen des Splitverfahrens.....</i>	<i>34</i>
3.4.2	<i>Grundlagen des Gewinnungsverfahrens mit Rektifikationskolonne</i>	<i>35</i>
3.4.3	<i>Grundlagen des Schichtungsverfahrens</i>	<i>37</i>
3.5	Auslegungsparameter einer CO ₂ -Gewinnungsanlage für Brauereien	39
4	Theoretische und apparative Grundlagen der Kältetechnik	42
4.1	Theoretische Grundlagen der Kältetechnik	42
4.2	Funktion einer Kompressionskälteanlage	43
4.2.1	<i>Grundlagen und Funktionsweise eines Kompressors.....</i>	<i>44</i>
4.2.2	<i>Funktionsweise eines Kondensators bzw. Verdampfers</i>	<i>46</i>
4.2.3	<i>Funktionsweise des Drosselventils</i>	<i>47</i>
4.2.4	<i>Vergleichsprozess/Idealprozess der Kälteanlage.....</i>	<i>48</i>
4.2.5	<i>Realer Prozess der Kälteanlage</i>	<i>50</i>
4.3	Energetische Bewertungsgrößen einer Kälteanlage	50
4.3.1	<i>Energetische Betrachtung eines Verdichters.....</i>	<i>51</i>
4.3.2	<i>Energetische Betrachtung der Kältebereitstellung einer Kaskadenkälteanlage</i>	<i>52</i>
4.4	Kältemittel für den Einsatz in CO ₂ -Gewinnungsanlagen	53
4.4.1	<i>Anforderungen an Kältemittel bei der CO₂-Gewinnung</i>	<i>53</i>
4.4.1.1	<i>Umweltverträglichkeit</i>	<i>53</i>
4.4.1.2	<i>Volumetrische Kälteleistung von Kältemitteln.....</i>	<i>55</i>
4.4.1.3	<i>Einfluss von Kältemitteln auf das Leistungsverhalten von Kompressoren.....</i>	<i>57</i>
4.4.2	<i>Eigenschaften der eingesetzten Kältemittel NH₃ und CO₂</i>	<i>58</i>
4.4.2.1	<i>Kältemittleigenschaften von Ammoniak.....</i>	<i>58</i>
4.4.2.2	<i>Kältemittleigenschaften von CO₂.....</i>	<i>58</i>
4.5	Einbindungsmöglichkeiten für Kälteanlagen in den Brauereibetrieb	59
4.5.1	<i>Betrieb der Kälteanlage für die CO₂-Verflüssigung.....</i>	<i>59</i>
4.5.1.1	<i>Betrieb als einstufige Kälteanlage</i>	<i>59</i>
4.5.1.2	<i>Einbindung einer Kälteanlage in eine Kaskadenkälteanlage</i>	<i>60</i>
5	Thermodynamische Grundlagen des neu entwickelten Verfahrens zur CO₂-Gewinnung.....	62
6	Materialien und Methoden	67

6.1	Messeinrichtungen an der Anlage in Flensburg.....	67
6.2	Probenahme und –transport.....	71
6.3	Untersuchung und Analyse von gewonnenem Gärungs-CO ₂	74
7	CO₂-Gewinnung mit CO₂ als Kältemittel.....	79
7.1	Grundlagen des neu entwickelten Gewinnungsverfahrens.....	79
7.2	Planung der Anlage zur tiefkalten Verflüssigung von CO ₂	81
7.3	Komponenten und Aufbau der neu installierten Anlagen.....	86
7.3.1	<i>Neu installierte Kälteanlage zur Verflüssigung des Gärungs-CO₂</i>	86
7.3.2	<i>Konzipierung der CO₂-Gewinnungsversuchsanlage</i>	87
7.4	Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich der Reinheit des gewonnenen Gärungs-CO ₂	91
7.4.1	<i>Auswirkungen verschiedener Anlagenkomponenten auf die CO₂-Reinheit</i>	91
7.4.1.1	Einfluss des Gaswäschers auf die CO ₂ -Reinheit.....	91
7.4.1.2	Einfluss der Kompressoren auf die CO ₂ -Reinheit.....	92
7.4.1.3	Einfluss des Gastrockners auf die CO ₂ -Reinheit.....	95
7.4.1.4	Einfluss des Gasreinigers auf die CO ₂ -Reinheit.....	97
7.4.2	<i>Auswirkungen neu entwickelter Anlagenteile auf die CO₂-Reinheit</i>	98
7.4.2.1	Einfluss des Verflüssigers auf die CO ₂ -Reinheit.....	98
7.4.2.2	Einfluss der Separationstankheizungen auf die CO ₂ -Reinheit.....	100
7.4.2.3	Einfluss der Permanentgasabblaseung auf die CO ₂ -Reinheit.....	101
7.4.3	<i>Auswirkungen verschiedener Prozessparameter auf die CO₂-Reinheit</i>	104
7.4.3.1	Einfluss des Gewinnungsstartes zu verschiedenen Zeiten nach Beginn der Gärung.....	104
7.4.3.2	Einfluss des Verdampfungsdruckes der Niedertemperaturstufe auf die CO ₂ -Reinheit.....	105
7.4.3.3	Einfluss des Verflüssigungsdruck des Gärungs-CO ₂ auf die CO ₂ -Reinheit.....	107
7.4.4	<i>Gewinnbare CO₂-Masse</i>	108
7.5	Auslegung der Gewinnungsanlage auf Basis der durchgeführten Untersuchungen.....	109
7.6	Energetische Betrachtung der CO ₂ -Gewinnung.....	113
7.7	Bestimmung der CO ₂ -Gewinnungsquote von CO ₂ -Gewinnungsverfahren.....	115
7.8	Wirtschaftliche Betrachtung des neu entwickelten Verfahrens.....	118
7.8.1	<i>Kostenvergleich mit einer Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne</i>	118
7.8.2	<i>Amortisationsdauer einer CO₂-Gewinnungsanlage mit tiefkalter Verflüssigung</i>	121
8	Zusammenfassung.....	122
9	Summary.....	124
10	Quellenverzeichnis.....	126

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformel von Kohlendioxid	5
Abbildung 2: Zustandsdiagramm von CO ₂	6
Abbildung 3: Globaler Kohlenstoffkreislauf.....	7
Abbildung 4: Entwicklung der CO ₂ -Konzentration in der Atmosphäre	7
Abbildung 5: Qualitativer Gehalt an CO ₂ im Gärungsgas in Abhängigkeit vom Extraktgehalt der Würze während der Gärung	11
Abbildung 6: Typischer qualitativer Zeitverlauf von Bedarf und Anfall von CO ₂ in einer Brauerei	16
Abbildung 7: Logarithmische Darstellung der Volumenreduzierung von Gärungs-CO ₂ durch Verdichtung und Verflüssigung	16
Abbildung 8: Aufbau eines dreistufigen CO ₂ -Kompressors	18
Abbildung 9: Darstellung einer typischen Gärungs-CO ₂ -Gewinnungsanlage	21
Abbildung 10: Funktionsweise eines Schaumabscheiders	22
Abbildung 11: Aufbau eines CO ₂ -Rohgaswäschers.....	23
Abbildung 12: Aufbau einer zweistufigen Verdichtung mit Zwischenkühler.....	26
Abbildung 13: Ermittlung des Taupunktes.....	28
Abbildung 14: Schaltbild einer Trockner–Reiniger–Kolonne.....	30
Abbildung 15: Schematischer Aufbau eines Rohrbündelwärmeübertragers.....	32
Abbildung 16: CO ₂ -Rohrbündelverflüssiger mit Doppelboden	33
Abbildung 17: Schematische Darstellung des Splitverfahrens.....	34
Abbildung 18: Schnittbild Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne.....	36
Abbildung 19: Zustände des CO ₂ während des Rektifikationsprozesses	37
Abbildung 20: Funktion des Schichtungsverfahrens.....	38
Abbildung 21: Mittlerer CO ₂ -Massenstrom bei der Gärung in Abhängigkeit der Menge der Ausschlagwürze pro Sud und Anzahl der Sude.....	41
Abbildung 22: Funktionsschema eines Kompressionskältekreislaufs.....	43
Abbildung 23: Funktionsprinzip eines Kolbenkompressors	44
Abbildung 24: Funktionsweise eines Plattenwärmeübertragers	47
Abbildung 25: Funktionsprinzip eines Drosselventils.....	47
Abbildung 26: Darstellung des Carnot-Prozesses im T,s-Diagramm.....	48
Abbildung 27: Plank-Prozess einer Kompressionskälteanlage im log p,h-Diagramm.....	49
Abbildung 28: Realer Kaltdampfkompressionsprozess im log p,h-Diagramm.....	50
Abbildung 29: Maximale volumetrische Kälteleistung verschiedener Kältemittel in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur	55
Abbildung 30: Relative Änderung der Kälteleistung verschiedener Kältemittel bezogen auf T ₀ = - 35 °C und T _c = - 10 °C	56
Abbildung 31: Kälteleistung eines Verdichters mit 220 m ³ /h Fördervolumen	57
Abbildung 32: Aufbau und Vergleichsprozess einer Kaskadenkälteanlage	61
Abbildung 33: Löslichkeiten von O ₂ und N ₂ im binären Gemisch mit CO ₂ bei - 40 °C	63
Abbildung 34: Löslichkeit von O ₂ im binären Gemisch mit CO ₂ und im ternären Gemisch mit CO ₂ und N ₂ in Abhängigkeit vom Druck	63
Abbildung 35: O ₂ -Gleichgewichtskonzentration im flüssigen CO ₂ in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanten Drücken	64
Abbildung 36: O ₂ -Gleichgewichtskonzentration in flüssigem CO ₂ abhängig von der Temperatur.....	65
Abbildung 37: Molanteile von O ₂ im flüssigen CO ₂ in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Zusammensetzung der Gasphase	65
Abbildung 38: Druck in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Molanteil von O ₂ in der Flüssigphase und konstantem Verhältnis der Molanteile von N ₂ und O ₂ in der Gasphase	66
Abbildung 39: Messstellen an der Tieftemperaturstufe der CO ₂ -Gewinnungsanlage.....	68
Abbildung 40: Messstellen an der CO ₂ -Gewinnungsanlage	69
Abbildung 41: Probenahmestellen innerhalb des CO ₂ -Gewinnungsprozesses.....	71

Abbildung 42: Beutelsystem II (SKC Tedlar Bag [®])	72
Abbildung 43: Behältersystem für Druck und Flüssig-CO ₂ (Photo)	73
Abbildung 44: Behältersystem für Druck-CO ₂ (Schnittzeichnung)	74
Abbildung 45: Darstellung des chromatographischen Trennprozesses	76
Abbildung 46: Funktionsweise der Massenspektrometrie.....	78
Abbildung 47: Separationstank zur Abtrennung der Permanentgase aus der CO ₂ -Flüssigphase.....	80
Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf des CO ₂ -Anfalls aus der Pils-Gärung an der Altanlage der Flensburger Brauerei	83
Abbildung 49: Spezifischer CO ₂ -Anfall an der Altanlage im Beobachtungszeitraum.....	84
Abbildung 50: Rechnerisch ermittelter CO ₂ -Anfall in der Neuanlage.....	85
Abbildung 51: Niedertemperaturstufe der Kälteanlage für die Versuchsanlage	86
Abbildung 52: Wärmeübertrager zur Verflüssigung von Gärungs-CO ₂ an der Versuchsanlage	87
Abbildung 53: Versuchsanlage zur CO ₂ -Gewinnung mit Gaswäscher, Gasballon und Kompressoren	89
Abbildung 54: Trockner- und Reinigerkolonnen der Versuchsanlage.....	89
Abbildung 55: Separationstank der Versuchsanlage auf dem Dach der Brauerei.....	90
Abbildung 56: Logarithmische Darstellung der Konzentrationen von Inhaltsstoffen vor und nach dem Gaswäscher.....	92
Abbildung 57: Wassergehalt des Gärungs-CO ₂ vor und nach dem Kompressor	93
Abbildung 58: Logarithmische Darstellung der Konzentrationen wasserlöslicher Komponenten in Gärungs-CO ₂ vor und nach dem Kompressor.....	93
Abbildung 59: Wassergehalt des Gärungs-CO ₂ vor und nach dem Trockner	95
Abbildung 60: Logarithmische Darstellung der Konzentrationen wasserlöslicher Komponenten im Gärungs-CO ₂ vor und nach dem Trockner	96
Abbildung 61: Konzentrationen schwefelhaltiger Komponenten im Gärungs-CO ₂ vor und nach dem Trockner	96
Abbildung 62: COS-Gehalt vor und nach dem Reiniger.....	97
Abbildung 63: Logarithmische Darstellung der O ₂ -Konzentration während des Gewinnungsprozesses.....	98
Abbildung 64: Einfluss der Verflüssigung auf die CO ₂ -Reinheit in Abhängigkeit der Startzeiten der CO ₂ -Gewinnung nach Gärungsbeginn und dem Verflüssigungsdruck	99
Abbildung 65: Einfluss der Steuerung der Separationstankheizungen auf die O ₂ -Konzentration bei verschiedenen Startzeiten nach Gärungsbeginn	101
Abbildung 66: Einfluss der Permanentgasabblasing auf die O ₂ -Konzentration im flüssigen CO ₂ abhängig von Inertgasabblasing und der Startzeit des Gewinnungsprozesses.....	102
Abbildung 67: Einfluss verschiedener Einstellungen der Permanentgasabblasing auf die O ₂ -Konzentration des flüssigen CO ₂	103
Abbildung 68: O ₂ -Gehalt im flüssigen CO ₂ in Abhängigkeit von der Startzeit der CO ₂ -Gewinnung	105
Abbildung 69: Einfluss der Verdampfungstemperatur der Niedertemperaturstufe der Zentralkälteanlage auf die CO ₂ -Reinheit	106
Abbildung 70: Einfluss des Verflüssigungsdruckes in der Gewinnungsanlage auf die CO ₂ -Reinheit	107
Abbildung 71: Gewinnbare Masse an CO ₂ pro hl Kaltwürze abhängig von der Startzeit der Gewinnung nach Gärungsbeginn	108
Abbildung 72: Verunreinigungen im verflüssigten CO ₂ bei optimiertem Betrieb der Versuchsanlage	112
Abbildung 73: Vergleich der gewonnenen Masse an CO ₂ mit der neuen Versuchsanlage (Aug. 2004 – Aug. 2005) und der alten Anlage (Aug. 2000 – Aug. 2001)	113

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften von CO ₂	5
Tabelle 2: Auswirkungen der CO ₂ -Konzentration in der Atemluft auf den Menschen	8
Tabelle 3: Empfohlene Grenzwerte der VLB Berlin für Verunreinigungen in Handels-CO ₂ für Getränke abfüllende Betriebe.....	12
Tabelle 4: O ₂ -Aufnahme des Bieres abhängig von der O ₂ -Konzentration im CO ₂ bei einer CO ₂ - Konzentration im Bier von 3,5 g/l	13
Tabelle 5: Konzentrationen verschiedener Verunreinigungen von Gärungs-CO ₂	14
Tabelle 6: Spezifischer CO ₂ -Verbrauch in einer Brauerei	14
Tabelle 7: Ethanolabscheidegrad verschiedener Gaswäschersysteme	25
Tabelle 8: Maximale O ₂ -Konzentrationen bei der Verflüssigung in Abhängigkeit vom Druck	35
Tabelle 9: Stromverbrauch verschiedener Anlagenkomponenten bei der CO ₂ -Gewinnung	40
Tabelle 10: Ausgewählte Kältemittel mit Zulassung nach EN 378-1: 2000	53
Tabelle 11: Natürliche Kältemittel für den Einsatz im Tiefkühlbereich	54
Tabelle 12: Die wichtigsten Eigenschaften von CO ₂ und NH ₃ als Kältemittel	54
Tabelle 13: Verflüssigungsdruck verschiedener Kältemittel in Abhängigkeit von der Verflüssigungstemperatur.....	57
Tabelle 14: An der Gewinnungsanlage installierte Messgeräte	70
Tabelle 15: Spezifikationen des Beutelsystems II für überdrucklose Proben	72
Tabelle 16: Exemplarische Rohgasanalyse von Gärungsgas	75
Tabelle 17: Ergebnisse der CO ₂ -Qualitätsuntersuchung zur Konfiguration der neuen Anlage	82
Tabelle 18: Vergleich der Bedarfswerte der verschiedenen Gewinnungsverfahren.....	115
Tabelle 19: Werte für die Berechnung der CO ₂ -Gewinnungsquote verschiedener Gewinnungsverfahren	116
Tabelle 20: Vergleich einer Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne, der theoretisch ermittelten und der tatsächlichen Gewinnungsquote	117
Tabelle 21: Vergleich der Investitionskosten der CO ₂ -Gewinnungsverfahren	119
Tabelle 22: Vergleich der Strom, Wasser- und Abwasserkosten der beiden Verfahren	119
Tabelle 23: Vergleich der jährlichen Kosten der beiden CO ₂ -Gewinnungsverfahren.....	120
Tabelle 24: Vergleich der CO ₂ -Gewinnungskosten der Gewinnungsverfahren über die gesamte Nutzungsdauer	120

Abkürzungs- und Formelverzeichnis

°PI	Grad Plato
AFG	alkoholfreie Getränke
COS	Carbonylsulfid
DMS	Dimethylsulfid
ε	Leistungszahl eines Kreisprozesses
GC	Gaschromatograph
GC/MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
h_x	spezifische Enthalpie am Zustandspunkt x
hl	Hektoliter
KW	Kaltwürze
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
MIK	maximale Immissions Konzentration
MS	Massenspektrometer
n.n.	nicht nachweisbar
N.N.	Autor nicht bekannt
P	Leistungsaufnahme
π_D	Druckverhältnis eines Kompressors
ppb	Parts per Billion (10^{-9}); besser $\frac{nmol}{mol}$
ppm	Parts per Million (10^{-6}); gerechnet $\frac{\mu mol}{mol}$
Q_0	Verdampferleistung
R	Kältemittel (allgemein)
R744	Kältemittel CO ₂
R717	Kältemittel NH ₃
T_c	Kondensationstemperatur
ν	Gütegrad einer Kälteanlage
VO	Verordnung
VOC	Volatile Organic Compounds
ZKG	Zylindrokönischer Gärtank

1 Einleitung und Zielsetzung

Kohlendioxid (CO_2) ist eine der häufigsten chemischen Verbindungen, die in der Umwelt vorkommen. Bedingt durch die weite Verbreitung ist CO_2 an einer Vielzahl von Prozessen aktiv oder passiv beteiligt. Die weltweite Industrialisierung und die damit einhergehende Verbrennung fossiler Brennstoffe führte zu einem Anstieg der Konzentration in der Atmosphäre von „vor-industriell“ $275 \mu\text{mol} / \text{mol}$ (um etwa 1780) auf heute etwa $380 \mu\text{mol} / \text{mol}$ [1]. Damit trägt die Zunahme von CO_2 neben anderen Treibhausgasen wie CH_4 (Methan) oder N_2O (Lachgas) in der Atmosphäre zum anthropogen verursachten Klimawandel bei.

CO_2 wird nicht nur bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe freigesetzt, sondern auch bei allen Abbauvorgängen organischer Substanzen z.B. auch bei der alkoholischen Gärung. Diese Emission von CO_2 in die Atmosphäre kann durch geeignete Maßnahmen verringert werden. Eine Möglichkeit stellt die Gewinnung und Nutzung von frei werdendem Gärungs- CO_2 dar. Für das gewonnene CO_2 gibt es aktuell verschiedene Möglichkeiten zur Verwendung. Eine sinnvolle Verwendungsmöglichkeit ist der Einsatz als Hilfs- und Zusatzstoff bei der Getränkeproduktion. Die hohe Reinheit des CO_2 und die Herkunft aus biologischen Prozessen gewährleisten eine gute Eignung für den Lebensmittel- und Getränkebereich.

CO_2 wird bei der Getränkeproduktion an verschiedenen Stellen eingesetzt. Gestiegene Qualitätsanforderungen der Verbraucher bedingen einen verstärkten Einsatz von CO_2 zur Sicherung einer sauerstoffarmen oder -freien Verarbeitung.

Bei der Bierherstellung werden große Mengen an CO_2 benötigt, um die oft geforderte Mindesthaltbarkeit von einem Jahr gewährleisten zu können. Das CO_2 wird eingesetzt, um den Kontakt zwischen dem O_2 aus der Umgebungsluft und dem Bier zu minimieren. Dabei verdrängt das CO_2 aufgrund seiner höheren Molmasse einen Großteil der Luft z.B. in den Gärtanks.

Immer mehr Brauereien erweitern ihr Portfolio um alkoholfreie Getränke, Biermischgetränke und alkoholfreies Bier. Bei der Herstellung von alkoholreduzierten bzw. -freien Getränken wird CO₂ zur Aufkarbonisierung benötigt.

Die Reinigung und Gewinnung von Gärungs-CO₂ ist in größeren Brauereien bereits weit verbreitet und bei Neuplanungen Standard. Der zunehmende CO₂-Bedarf der Brauereien kann allerdings über die Standardgewinnungsverfahren nicht vollständig gedeckt werden. Zusätzlich zu den Kosten für den Ankauf von technischem CO₂ macht die Gefahr der Kontamination durch unerwünschte Inhaltsstoffe bei Handels-CO₂ eine Investition in eine verbesserte eigene Gewinnungsanlage interessant.

CO₂ entsteht bei der alkoholischen Gärung im Hefemetabolismus aus den in der Würze enthaltenen Zuckern (z. B. Glucose). Von den bei der Gärung frei werdenden 3,8 kg CO₂ / hl Kaltwürze (KW) [2, 3] können bislang mit den herkömmlichen Gewinnungsverfahren höchstens 2,5 kg/hl KW [3] gewonnen werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, basierend auf den theoretischen Berechnungen von Großer und Vrabec [4, 5], eine Anlage zu entwickeln und optimieren, die einen größeren Anteil des frei werdenden Gärungs-CO₂ in die Kreislaufwirtschaft der Brauerei zurückführen kann, als es bislang möglich war. Eine entsprechende Versuchsanlage sollte in Zusammenarbeit mit der Krones AG und York Deutschland GmbH den Produktionsprozess einer Brauerei integriert werden, um ein Funktionieren unter Realbedingungen nachzuweisen. Ein weiterer Teil der vorliegenden Arbeit war es, anhand von Versuchen an der Anlage, über den Nachweis des Funktionierens des Systems hinaus das Anlagenkonzept zu optimieren.

Die theoretische Grundlage des im Rahmen der Arbeit entwickelten Verfahrens bildet die Tatsache, dass die Löslichkeiten der Permanentgase O₂ und N₂ in flüssigem CO₂ bei sinkenden Temperaturen ebenfalls stark sinken. Um die benötigte Reinheit des CO₂ von 99,998 Vol.-% mit einem O₂-Gehalt von unter 5 µmol / mol zu erreichen, sollte die Verflüssigungstemperatur des Gärungs-CO₂ um ca. 17 K unter das aktuell übliche Niveau von -35 °C gesenkt werden [6]. Es zeigte sich, dass dieses Temperaturniveau am wirtschaftlichsten mittels einer Kaskadenkälteanlage erreicht werden kann. Bedingt durch die technischen Anforderungen und den

gesundheitsgefährdenden Aspekt von NH_3 als Kältemittel sollte ein alternatives Kältemittel für die Anlage gefunden werden.

Für die praktische Umsetzung wurde die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte CO_2 -Gewinnungsanlage in den Produktionsprozess der Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co KG integriert. An der Anlage wurden dann Untersuchungen durchgeführt, unter welchen Bedingungen eine Steigerung der gewinnbaren CO_2 -Masse, bei gleich bleibender Qualität erreicht werden kann.

Darüber hinaus wurden die Einflüsse verschiedener Rahmenparameter des Gewinnungsprozesses auf die Qualität des gewonnenen CO_2 untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte die im Rahmen der Arbeit neu entwickelte Anlage an die Anforderungen seitens des Produktionsbetriebes angepasst werden.

Die mit der Anlage erreichte Steigerung der jährlich gewonnenen Masse an CO_2 bei vergleichbarer Qualität und geringeren Kosten pro Tonne CO_2 , stellt eine wesentliche Verbesserung gegenüber der bisher üblichen Verfahren dar [7].

2 Grundlagen von CO₂

Kohlendioxid (CO₂) wurde 1754 vom schottischen Physiker Joseph Black (1728 – 1799) bei Versuchen mit Erhitzung von Karbonaten entdeckt. CO₂ ist eine der stabilsten und häufigsten chemischen Verbindungen in der Umwelt.

2.1 Herkunft von Handels-CO₂

Hauptsächlich stammt Handels-CO₂ aus zwei Quellen. Eine der Hauptquellen ist die Quellsäure vulkanischen Ursprungs. Das CO₂ wird dabei entweder durch Bohrungen erschlossen oder tritt selbsttätig aus so genannten Mofetten aus [8]. Ergiebiger sind allerdings Quellen, in denen das CO₂ in Form von in Wasser gelöster Kohlensäure vorliegt [8-10]. Das CO₂ muss lediglich aus dem Wasser ausgetrieben werden, z. B. mit Membrantrennverfahren, und liegt anschließend mit einer Reinheit von bis zu 99,9 Vol.-% vor [9]. In Deutschland kommen solche Quellen vor allem in der Eifel und in der Rhön vor und liefern etwa 30 Mass.-% des in Deutschland jährlich produzierten und transportierten Handels-CO₂ [11].

Die andere Hauptquelle für CO₂ ist die chemische Industrie. Bei Verarbeitung von Erdöl und Erdgas muss CO₂ abgetrennt werden. Entscheidend für die Art der Weiterverwendung ist dabei der Grad der Verunreinigung. Das bei der NH₃-Synthesegaserzeugung und der Herstellung von Ethylenoxid frei werdende CO₂ ist oft stark mit Benzolen verunreinigt [12]. Für eine Vielzahl von Anwendungen stellen diese Verunreinigungen, anders als bei der Lebensmittelproduktion, kein Problem dar, solange eine entsprechende Gesamtreinheit erreicht wird.

Wird bei der Herstellung von Lebensmitteln mit Benzol verunreinigtes CO₂ verwendet kann das zu einer Kontamination des Produktes führen [12]. Daher ist CO₂ aus natürlichen Quellen im Lebensmittelbereich vorzuziehen.

Seltener ist die Gewinnung von CO₂ aus Kalk und Magnesit, da sie aufwendig ist und daher in Europa nicht wirtschaftlich betrieben werden kann [8].

2.2 Stoffdaten von CO₂

Kohlendioxid ist ein nicht brennbares Gas; das Molekül besitzt kein Dipolmoment. Es ist bis zu einer Temperatur von etwa 1200 °C stabil [9], besitzt als Gas weder Farbe noch Geruch und ist ein natürlicher Bestandteil (z. Z. 380 µmol / mol) der Atmosphärenluft.

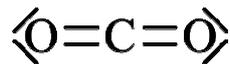


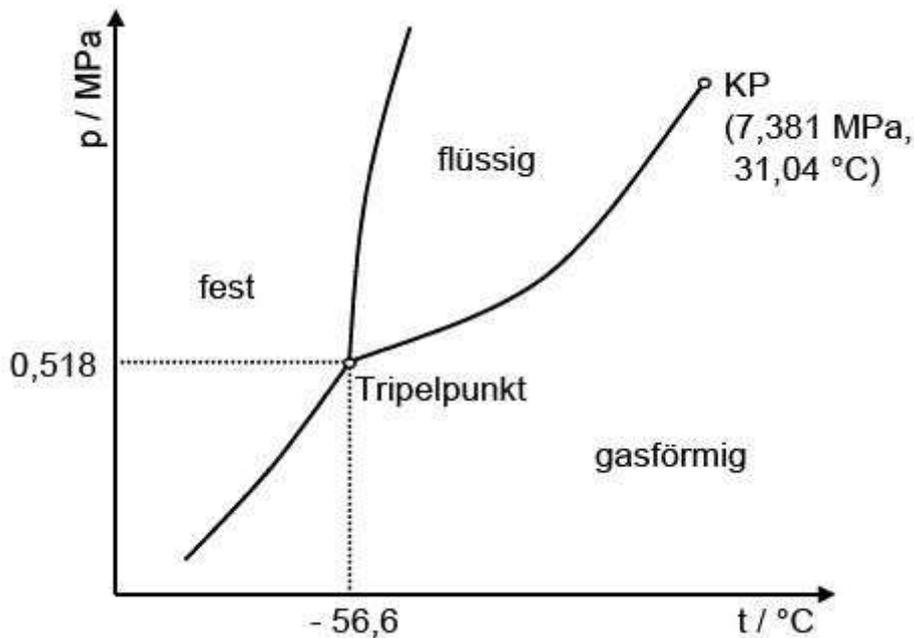
Abbildung 1: Strukturformel von Kohlendioxid

CO₂ ist wasserlöslich (3,8 g/l bei 0 °C, 1,013 bar) und bildet dabei H₂CO₃ bzw. im Gleichgewicht H⁺, HCO₃⁻ und CO₃²⁻ [13].

Tabelle 1: Eigenschaften von CO₂ [14-16]

Molare Masse	44,01 g/mol
Molares Volumen bei 0 °C und 1 bar	22,263 l/mol
Dichte bei 0 °C und 1 bar	1,98 kg/m ³
Dichteverhältnis CO₂/Luft bei 0 °C und 1 bar	1,529
pH in wässriger Lösung bei 0 °C und 1 bar	3,3
Tripelpunkt	- 56,57 °C, 5,18 bar
kritischer Punkt	31,04 °C, 73,81 bar
Löslichkeit in Wasser bei 0 °C, 1 bar	3,8 g/l
spez. Wärmekapazität c_p bei 0 °C, 1 bar	0,83 kJ/(kg K)
spez. Wärmekapazität c_p bei 100 °C, 1 bar	0,916 kJ/(kg K)
Dissoziation bei 1205 °C, 1 bar	zu 0,032 in CO und O ₂

Am Tripelpunkt liegen alle drei Zustände (fest, flüssig, gasförmig) im Gleichgewicht vor. Unterhalb des Tripelpunktes kann ein Stoff nicht mehr verflüssigt werden, es findet ein direkter Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand statt (Sublimation). Oberhalb des kritischen Punktes kann der Stoff ebenfalls nicht mehr verflüssigt werden (s. Abbildung 2).

Abbildung 2: Zustandsdiagramm von CO₂ [17]

2.3 Bedeutung von CO₂

2.3.1 Bedeutung von CO₂ in der Atmosphäre

CO₂ wird bei der Kohlenstoff-Verbrennung und biologischen Abbauprozessen, bei Gär- bzw. Fäulnisprozessen sowie bei der Zellatmung von Organismen, freigesetzt [8]. Pflanzen binden das freie CO₂ durch die Kohlenstoffdioxid-Fixierung (z.B. Photosynthese) in der Biomasse. In der Umwelt hat sich daraus ein geschlossener Kohlenstoffkreislauf entwickelt. Jährlich werden aus natürlichen Quellen insgesamt etwa 214 Gt Kohlenstoff (hauptsächlich in Form von CO₂ und CH₄) emittiert und von natürlichen Senken wieder aufgenommen [1].

In Abbildung 3 sind die Kohlenstoffströme zwischen den einzelnen Quellen und Senken dargestellt.

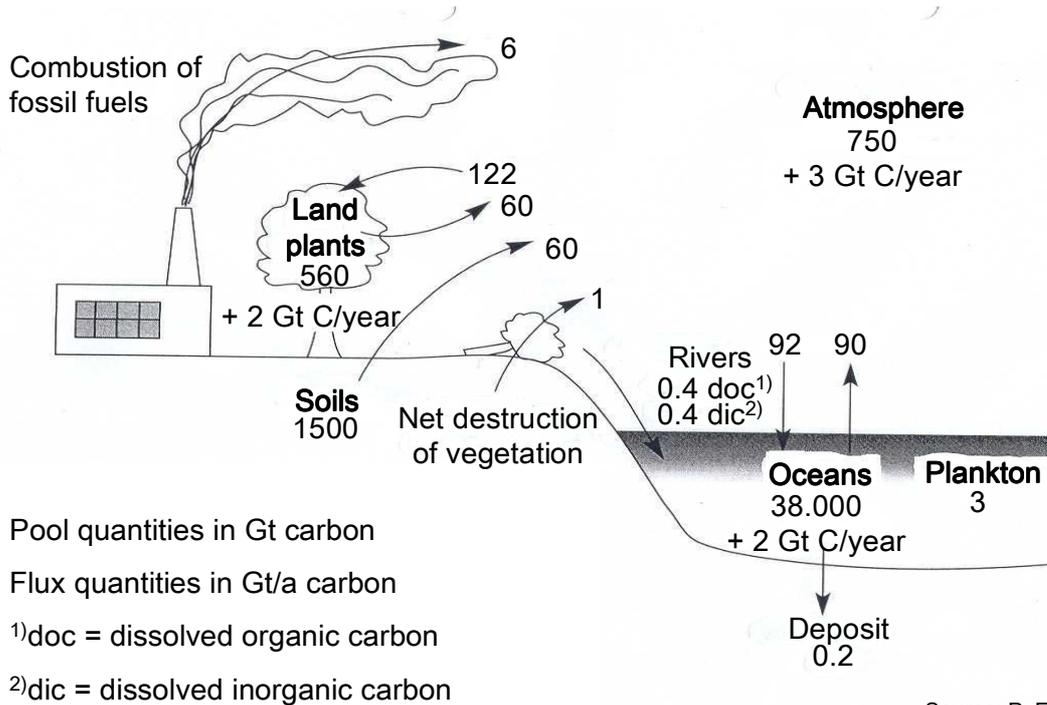
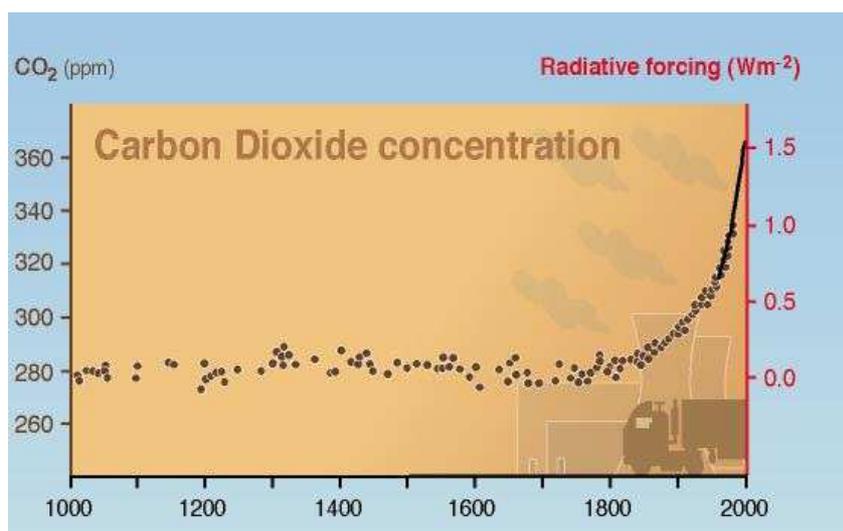


Abbildung 3: Globaler Kohlenstoffkreislauf [18]

Die Verbrennung fossiler Brennstoffe seit Beginn der Industrialisierung und die zunehmende Brandrodung großer Waldflächen setzen in großem Maße zusätzliches CO₂ frei. Die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre stieg daher seit ca. 1780 von 275 $\mu\text{mol} / \text{mol}$ auf bis Heute ca. 380 $\mu\text{mol} / \text{mol}$ kontinuierlich an (s. Abbildung 4).

Abbildung 4: Entwicklung der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre [1]

Zusammen mit anderen Treibhausgasen (z.B. CH₄, H₂O, N₂O) verursacht CO₂ den so genannten anthropogenen Treibhauseffekt. Durch die in der Atmosphäre natürlich vorkommenden Treibhausgase bewirkt der natürliche Treibhauseffekt eine Erwärmung der Erdatmosphäre um 32 K auf eine durchschnittliche Jahrestemperatur von ca. 15 °C [1, 13]. Ein Teil des anthropogenen CO₂ wird von natürlichen Senken aufgenommen, aber etwa 40 Mass.-% verbleiben dauerhaft in der Atmosphäre und tragen so zusätzlichen zur Erderwärmung bei.

2.3.2 Bedeutung von CO₂ in der Atemluft

Die Hauptgefahr einer erhöhten CO₂-Konzentration in der Atemluft für den menschlichen Organismus geht nicht, wie häufig angenommen, von der Verdrängung des O₂ durch CO₂ aufgrund seiner größeren Dichte aus. Eine überhöhte CO₂-Konzentration im Blut bewirkt zuerst eine Steigerung der Atemaktivität, ehe sie eine Verminderung bzw. Aufhebung des Atemreizes verursacht, was zum Tod führt. Dies geschieht auch bei einer theoretisch ausreichenden Sauerstoffkonzentration in der Atemluft. Zusätzlich ruft eine verstärkte Aufnahme von CO₂ im Blut eine Übersäuerung hervor, was die Fähigkeit des Hämoglobins zur Sauerstoffbindung herabsetzt.

Tabelle 2: Auswirkungen der CO₂-Konzentration in der Atemluft auf den Menschen [19]

Konzentration in Atemluft	Auswirkung
0,038 Mass.-%	Normale Atemluftkonzentration
1 - 2 Mass.-%	Zunahme des Atemzeitvolumens um 40 Vol.-%
4 - 8 Mass.-%	Auftreten von Kopfschmerzen und Schwindel
8 - 10 Mass.-%	Bewusstlosigkeit und Tod nach etwa 60 min
≥ 20 Mass.-%	Lähmung der Atemzentren

2.4 Technische Einsatzgebiete für CO₂

Die Überführbarkeit von CO₂ in die verschiedenen Aggregatzustände bei technisch relativ einfach zu beherrschenden Zuständen ermöglicht verschiedene technische Einsätze. CO₂ wird bereits seit 1877 technisch genutzt, als Wilhelm Raydt eine industriell nutzbare Verflüssigung bei Umgebungstemperatur mittels eines Kompressors entwickelte. Der erste Einsatz war das Heben und Versetzen eines 5-t-Ankersteins im Hafen von Kiel [9].

Die Sublimation (s. Kap. 2.2) von CO₂ (Trockeneis) bietet sich wegen der Temperatur von unter -56 °C zur Kühlung empfindlicher Güter oder zur Schockfrostung z. B. von Lebensmitteln an [6]. Durch den großen Temperaturunterschied zwischen dem Lebensmittel und dem Trockeneis wird die Temperatur des Lebensmittels schnell gesenkt. Dies führt dazu, dass das in den Zellen enthaltene Wasser beim Gefrieren nur kleine Kristalle ausbildet. Dadurch platzen die Zellen nicht und die Struktur der Lebensmittel bleibt erhalten.

In gasförmigem Zustand wird CO₂ hauptsächlich in der Getränkeindustrie zur Karbonisierung von kohlenensäurehaltigen Getränken verwendet. Hierfür ist allerdings ein hoher Reinheitsgrad notwendig, da direkter Kontakt mit dem Produkt besteht. CO₂ dient dabei nicht nur zur Steigerung der Reife, sondern auch zur Verbesserung der Haltbarkeit des Produktes. Es wirkt antibakteriell und verringert den Sauerstoffeintrag in das Produkt durch die Erzeugung von Überdruck im Gefäß [3, 20].

Ebenso dient CO₂-Begasung in Gewächshäusern als zusätzliche Kohlenstoffquelle für die Photosynthese, um so eine Ertragssteigerung zu erreichen. Entsprechend der Bedürfnisse der einzelnen Pflanzen wird die CO₂-Konzentration der Luft in den Gewächshäusern bis auf 0,3 Vol.-% erhöht [9].

In der Industrie wird CO₂ häufig als Schutzgas z.B. in der Schweißtechnik oder bei Abfüll- und Verpackungsvorgängen eingesetzt. Ebenso dient es als Löschmittel bei der Brandbekämpfung [9].

Die Lösungseigenschaften von überkritischem CO₂ ermöglichen eine Anwendung bei der Extraktion von Pflanzeninhaltsstoffen (z.B. zur Herstellung von Hopfenextrakt oder entkoffeinierten Kaffees) [3, 9].

Die starke Zunahme der Wärmeleitfähigkeit in der Nähe des kritischen Punktes ermöglicht es, Wärmetauscher beim Betrieb in dem entsprechenden Zustandsbereich entsprechend klein zu dimensionieren. So werden immer mehr Auto- bzw. Transportklimaanlagen und verschiedene Wärmepumpen und Heat Pipes mit CO₂ in überkritischem Zustand betrieben [21, 22]. Große Potentiale bietet auch z.B. der Einsatz sowohl als Kältemittel als auch als Kälte Träger in Supermarkttiefkühltheken anstelle von Risiko behaftetem Ammoniak [23, 24].

2.5 Der CO₂-Haushalt einer Brauerei

CO₂ entsteht bei der alkoholischen Gärung im Hefemetabolismus. Der Begriff der Gärung beschreibt allgemein Stoffwechselprozesse, die zum Abbau stickstofffreier organischer Substanzen führen. Die genaue Bezeichnung des jeweiligen Prozesses stammt von dem Hauptprodukt der Gärung. Bei der in der Brauerei stattfindenden anaeroben alkoholischen Gärung werden von den Hefen die vorliegenden Hexosen Glucose und Fructose, die Disaccharide Saccharose und Maltose und das Trisaccharid Maltotriose abgebaut. Während bei einem aerob ablaufenden Stoffwechsel vor allem CO₂ und Wasser entstehen, kann ein anaerober Stoffwechsel im wesentlichen zur Bildung von CO₂ und Alkohol führen [20].

Nach Gay-Lussac lautet die Reaktionsgleichung für die alkoholische Gärung von Glucose [25]:



Nach Balling entstehen (bei vollständiger Vergärung) aus 2,0665 g vergärbarem Extrakt 1 g Alkohol, 0,9565 g CO₂ und 0,11 g Hefe [25]. So entstehen während der Gärung aus 1 kg Extrakt 0,464 kg CO₂. Bei einem Stammwürzegehalt von 12,5 °Pl und einem Restextrakt im Bier von ca. 3,5 °Pl entstehen pro Hektoliter Kaltwürze

4,18 kg CO₂. Hiervon entweichen ca. 3,8 kg. Das übrige CO₂ verbleibt gelöst im Bier [19].

Die Reinheit des frei werdenden CO₂ ist dabei abhängig von der Dauer der Gärung. Zu Beginn der Gärung ist die Reinheit sehr niedrig, steigt aber während der ersten 16 h überproportional an (s. Abbildung 5).

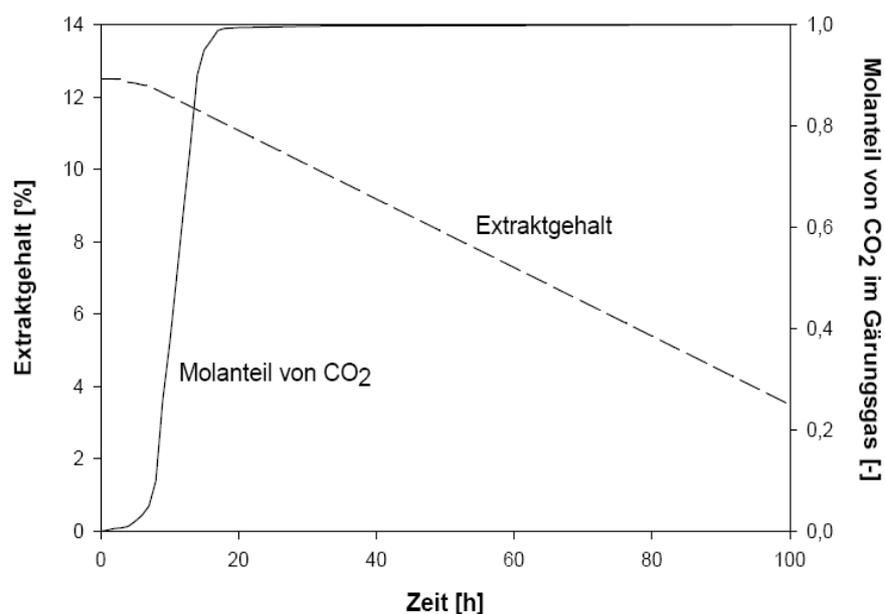


Abbildung 5: Qualitativer Gehalt an CO₂ im Gärungsgas in Abhängigkeit vom Extraktgehalt der Würze während der Gärung [5]

Bei der Jahresproduktion 2003 von etwa 106 Mio. hl Bier in Deutschland wurden so ca. 403 kt an CO₂ freigesetzt [26].

Brauereien benötigen CO₂ bei einer Vielzahl von Prozessen (s. Tabelle 6). Hauptsächlich wird das CO₂ beim Flaschen- und Kegfüllen sowie zum Vorspannen des Bierweges vom Lagertank über die Rohrleitungen bis zum Filter benötigt. Bisher wurde für CO₂ noch kein allgemein gültiger Qualitätsstandard festgelegt. Viele Firmen legen daher für ihre Anforderungen eigene Grenzwerte fest. So schreibt z. B. The Coca-Cola Company, deren hausinterner Standard auch in Brauereien als so genannter Coca-Cola-Standard oft Verwendung findet, einen maximalen O₂-Gehalt im CO₂ von 30 µmol / mol vor. Ähnliche Grenzwerte finden sich auch in einem Entwurf für CO₂-Reinheit der Arbeitsgruppe „Energie“ des Fachausschusses „Anlagen und Betriebstechnik“ des Technisch-Wissenschaftlichen Ausschusses der VLB-Berlin (s. Tabelle 3) [3].

Tabelle 3: Empfohlene Grenzwerte der VLB Berlin für Verunreinigungen in Handels-CO₂ für Getränke abfüllende Betriebe [3]

Merkmal	Grenzwert
CO ₂ -Reinheit	> 99,90 Vol.-%
Feuchtigkeit	< 50 µmol / mol
Geruch und Geschmack	„rein und typisch“
Sauerstoff	< 30 µmol / mol
Schwefelwasserstoff	< 0,10 µmol / mol
Schwefeldioxid	< 1 µmol / mol
Carbonylsulfid	< 0,10 µmol / mol
Gesamtschwefel	< 0,10 µmol / mol
Aromatische Kohlenwasserstoffe	< 0,02 µmol / mol
Nichtflüchtige organische Bestandteile	< 1 µmol / mol
Ammoniak	< 2,50 µmol / mol
Stickoxide	je < 2,50 µmol / mol
Kohlenwasserstoffe	< 50 µmol / mol
Kohlenmonoxid	< 10 µmol / mol
Acetaldehyd	< 0,20 µmol / mol
Methanol	< 10 µmol / mol
Phosphine	< 0,30 µmol / mol
Cyanwasserstoff	< 0,50 µmol / mol
Nichtflüchtige Bestandteile	< 10 µmol / mol

Ein Hauptaugenmerk liegt dabei auf der O₂-Konzentration aufgrund der hohen Reaktivität von O₂. Der Kontakt des Bieres mit O₂ löst Oxidationsprozesse aus, die sowohl zur Alterung als auch Trübung führen können. Durch die Oxidation von im Bier enthaltenen Polyphenolen entsteht ein brotartiger Beigeschmack, und durch die Autoxidation von ungesättigten Fettsäuren und Lipiden entstehen kurzkettige Aldehyde bzw. Säuren. Probleme bei der Trübungsstabilität verursacht O₂ unter anderem durch die Oxidation von Eiweißen [20].

Wegen des direkten Kontaktes des CO₂ mit dem Bier während der Produktionsprozesse hängt die O₂-Aufnahme des Bieres hauptsächlich vom Sauerstoffgehalt des verwendeten CO₂ ab (s. Tabelle 4). Daher muss eine möglichst

vollständige O₂-Freiheit gewährleistet werden. Als ein Grenzwert gilt eine O₂-Konzentration von 30 µmol / mol [3, 20].

Tabelle 4: O₂-Aufnahme des Bieres abhängig von der O₂-Konzentration im CO₂ bei einer CO₂-Konzentration im Bier von 3,5 g/l [27, 28]

CO₂-Reinheit [Vol.-%]	O₂-Konzentration im CO₂ [µmol / mol]	O₂-Aufnahme [mg/l]
99,998	6	0,024
99,990	30	0,12
99,980	60	0,24
99,970	90	0,36
99,900	300	1,2

Aus der Gärung gewonnenes CO₂ stammt direkt aus dem Getränke-Produktionsprozeß und kann daher, im Gegensatz zu technischem CO₂, keine Verunreinigungen enthalten, die nicht auch natürlicher Bestandteil des Getränks sein können [29].

Im Gärungs-CO₂ befinden sich neben den aus Gärgefäßen mitgeführten Permanentgasen O₂ und N₂ eine Vielzahl anderer Gärungsnebenprodukte, die weitgehend abgetrennt werden müssen, um eine Beeinträchtigung der Haltbarkeit oder des Geschmackes zu verhindern. In Tabelle 5 sind die häufigsten Verunreinigungen aufgelistet.

Tabelle 5: Konzentrationen verschiedener Verunreinigungen von Gärungs-CO₂ [29]

Substanz	Konzentration
Stickstoff	8000 – 10000 µmol / mol
Wasser	2000 – 4000 µmol / mol
Sauerstoff	2000 – 4000 µmol / mol
Ethanol	500 – 1500 µmol / mol
Acetaldehyd	10 – 15 µmol / mol
Methanol	5 – 10 µmol / mol
Ethylacetat	3 – 8 µmol / mol
H ₂ S	2 – 5 µmol / mol
Buthanol	2 – 5 µmol / mol
Aceton	0,5 – 1,5 µmol / mol
DMS	0,5 – 1 µmol / mol
COS	0,02 – 0,06 µmol / mol

Tabelle 6: Spezifischer CO₂-Verbrauch in einer Brauerei [2]

Prozess	Spez. CO₂-Verbrauch [kg/hl Produkt]
BIERPRODUKTION	
Lagertank	0,35 – 0,50
Kesselfilter	0,40 – 0,50
Drucktank	0,30 – 0,60
Flaschenfüller	0,18 – 0,40
Kegfüller	0,90 – 1,10
Dosenfüller	0,60 – 0,80
Nachkarbonisierung	0,10 – 0,20
Vollkarbonisierung	0,50 – 0,70
Tankwagen	0,30 – 0,50
Ausschank	0,20 – 0,50
<i>AFG-Produktion</i>	
Flaschen (Wasser, Limonade)	0,60 – 0,70
Container (Wasser, Limonade)	1,20 – 1,40
Dosen (Limonade)	1,00 – 1,20

Zunehmend wird auch eine CO₂-Begasung des Malzes bei der Schrotung zur Verringerung der O₂-Aufnahme diskutiert [30, 31]. Unabhängig von den geschilderten Zusammenhängen ist nach dem deutschen Reinheitsgebot und § 5 der Zusatzstoff-ZulassungsVO ausschließlich die Verwendung von Gärungs-CO₂ für das Karbonisieren von Bier zulässig [32].

Der Preis für Handels-CO₂ liegt in Deutschland z.Z. zwischen 15 €/t und 40 €/t zzgl. der Transportkosten, abhängig von der Transportstrecke, von etwa 50 €/t bei üblichen Entfernungen. Im Vergleich dazu liegen die Kosten für eine Gewinnung von CO₂ aus Gärprozessen bei 40 bis 60 €/t [3, 12, 33]. Daraus ergibt sich der Richtwert einer Jahresproduktion von 100.000 hl, ab dem eine herkömmliche CO₂-Gewinnungsanlage wirtschaftlich sinnvoll betrieben werden kann. Sowohl aus ökologischer als auch aus ökonomischer Sicht ist dann eine Gewinnung des bei der Gärung frei werdenden CO₂ zur Deckung des CO₂-Bedarfs der Produktion zu empfehlen.

Die Tatsache, dass CO₂ in der Brauerei sowohl zeitlich als auch örtlich unterschiedlich anfällt und benötigt wird, stellt ein Problem dar. Ein qualitativer zeitlicher Verlauf des Anfalls und Bedarfes an CO₂ in einer Brauerei ist in Abbildung 6 dargestellt. In den meisten deutschen Brauereien wird nicht kontinuierlich produziert. In der Regel wird lediglich an 3 - 4 Tagen pro Woche, meist Montag bis Donnerstag, gebraut.

Das schleppende Anlaufen der Gärung hat eine Hauptfreisetzung von CO₂ während der Gärung nach etwa 3 - 4 Tagen, also meist von Donnerstag bis Montag zur Folge. Zu diesem Zeitpunkt ist der CO₂-Bedarf nicht sehr hoch, da die Füllerei, die einen Großteil des CO₂ benötigt, dagegen meist von Mittwoch bis Freitagmittag läuft.

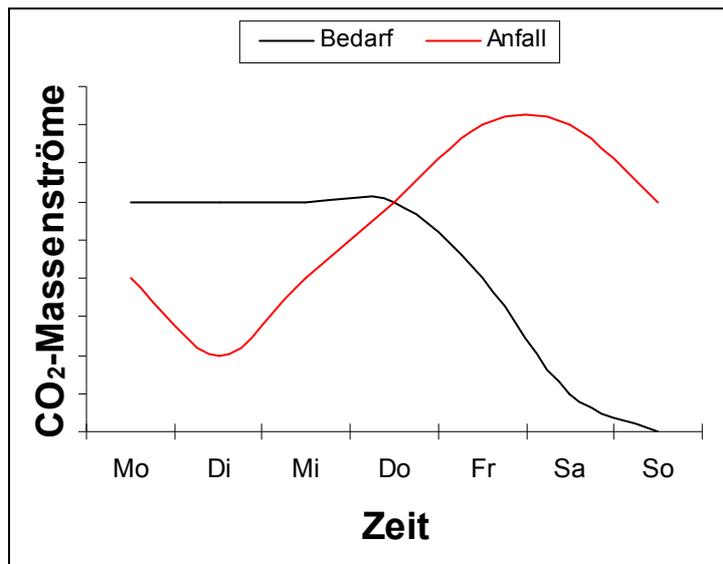


Abbildung 6: Typischer qualitativer Zeitverlauf von Bedarf und Anfall von CO₂ in einer Brauerei

Daraus resultiert die Notwendigkeit, das gewonnene CO₂ zu speichern. Das hohe spezifische Volumen von CO₂ bei Atmosphärendruck von etwa 530 l/kg macht eine Komprimierung und Verflüssigung des gewonnenen Gases sinnvoll. So verringert sich das Speichervolumen um das etwa 560-fache, und das CO₂ kann in einem Drucktank zwischengelagert werden (s. Abbildung 7).

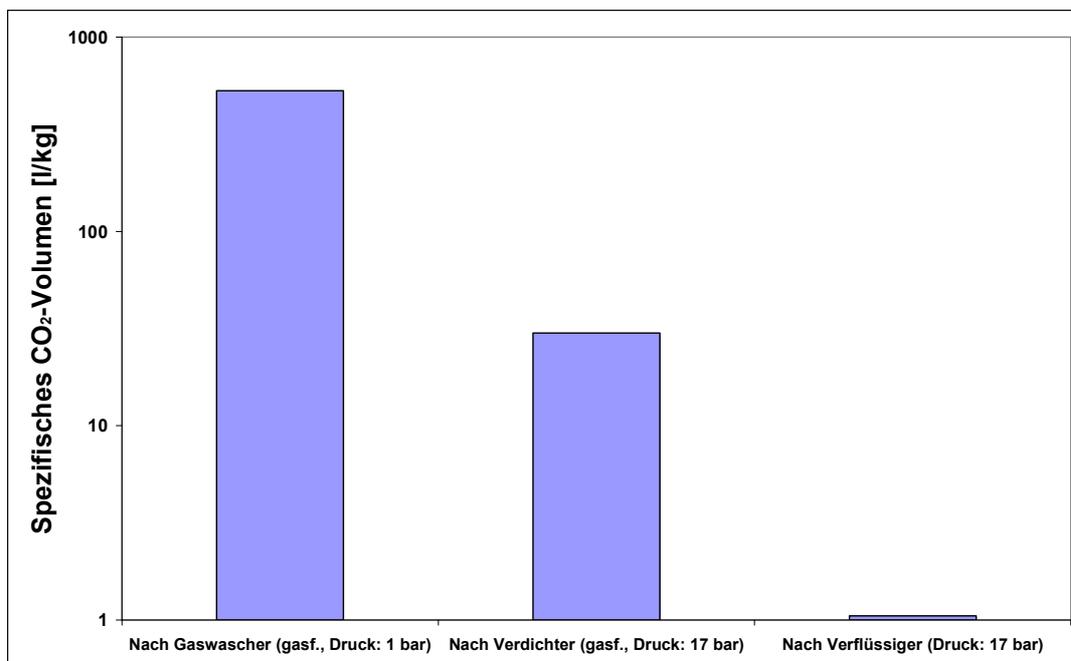


Abbildung 7: Logarithmische Darstellung der Volumenreduzierung von Gärungs-CO₂ durch Verdichtung und Verflüssigung [12]

Die CO₂-Gewinnung wird aktuell meist durch ein automatisches Umleiten der Gärungsgase einzelner Gärtanks in die Gewinnungsanlage begonnen. Als Stellgröße dient hierbei die Zeit (z.B. 24 h), die nach dem Anstellen des ersten Sudes verstrichen ist. Zwar wäre die CO₂-Reinheit die exaktere Stellgröße, der notwendige hohe Messaufwand wird aber durch das erreichte Ergebnis nicht gerechtfertigt. Versuchsreihen haben gezeigt, dass eine empirisch ermittelte Startzeit ausreichende Sicherheit vor zu starken Qualitätsschwankungen bietet [34].

3 Grundlagen der CO₂-Gewinnung

3.1 Historische Entwicklung der CO₂-Gewinnung

Seit über 150 Jahren wird CO₂-(Rück-)Gewinnung in großtechnischem Maßstab betrieben. Zu Beginn wurde CO₂ hauptsächlich aus Rauchgasen abgetrennt. Die Kompression des CO₂ geschah mittels dreistufiger Verdichter auf einen Druck von ca. 70 bar, um es mit Hilfe von Brunnenwasser verflüssigen zu können (s. Abbildung 8) [35].

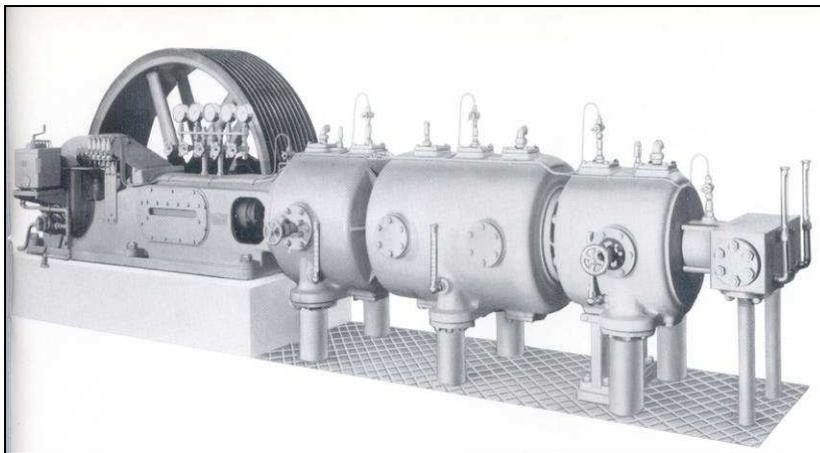


Abbildung 8: Aufbau eines dreistufigen CO₂-Kompressors [35]

Erstmalig wurde die Gewinnung von CO₂ aus einem Gärprozess 1912 von The Wittemann Company, USA, nach der Einführung der geschlossenen Gärung realisiert. Vorher wurde Bier ausschließlich offen vergoren, wodurch eine Gewinnung nicht möglich ist [36].

Die damalige Gewinnung unterschied sich auch durch eine Variation der Anlagenkomponenten von dem aktuellen Verfahren (s. Kapitel 3.2). So befanden sich die Trockner und Reinigerkolonnen vor dem Kompressor. Um den Gegendruck in diesen Kolonnen überwinden zu können, musste ein Vorverdichter installiert werden [34].

Das heute übliche Verfahren der Niederdruckverflüssigung kommt seit etwa 1970 großtechnisch zum Einsatz.

3.2 Verfahren zur Gewinnung von technischem CO₂

CO₂ kann, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, aus verschiedenen Quellen gewonnen werden. Die einzelnen Verfahren variieren deshalb. Um einen generellen Überblick zu geben, werden die Grundlagen der Gewinnung anhand des von Krinninger beschriebenen Standardverfahrens erläutert [8, 9].

Durch das Waschen wird im ersten Schritt das Rohgas von löslichen Komponenten gereinigt. In der Lebensmittelindustrie kommt dabei meist Wasser zum Einsatz. Außerhalb der Lebensmittelindustrie finden als alternative Waschflüssigkeiten vereinzelt Permanganat- oder Chromatlösungen Verwendung. Nach einer 2 – 3 stufigen Kompression auf 14 - 20 bar mit Zwischenkühlung und Kondensatabscheidung erfolgen eine Kühlung des CO₂ und eine Abscheidung des Kondensates. Bei CO₂ aus der Ethylenoxidproduktion werden die noch enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe durch eine katalytische Oxidation bei über 350 °C in CO₂ und Wasser umgesetzt, das nach der anschließenden Kühlung auskondensiert. Die noch enthaltene Restfeuchte lässt sich durch ein Molekularsieb entfernen. Die verbliebenen Schwefelkomponenten werden beim anschließenden Durchströmen eines Aktivkohlefilters abgetrennt. Die Verflüssigung des so aufgereinigten CO₂ geschieht bei einer Temperatur von etwa – 40 °C, um die Permanentgase weitgehend abzuscheiden und das Lagervolumen zu verringern [8, 9, 37]. Die Gewinnung von CO₂ aus Gärprozessen unterscheidet sich nicht wesentlich von dem beschriebenen Verfahren, aber zur Verdeutlichung der Funktionsweise und der Unterschiede zu dem im Rahmen der Arbeit neu entwickelten Verfahren werden im Folgenden die einzelnen Prozessschritte erläutert.

3.3 Standardkomponenten einer Gewinnungsanlage für Gärungs-CO₂

Das aus den Gärtanks strömende CO₂ ist neben Gärungsnebenprodukten und anderen Begleitstoffen auch mit den aus dem Kopfraum der Gärtanks mitgeführten Gasen O₂ und N₂ verunreinigt. Der CO₂-Anteil im Gärungsgas nimmt mit fortlaufender Gärdauer zu (s. Abbildung 5). Bei herkömmlichen Gewinnungsanlagen wird eine Eingangsreinheit des Gärungs-CO₂ von mindestens 99,5 Vol.-% benötigt, um eine hinsichtlich der Produktsicherheit geforderte Maximalkonzentration von 5 µmol / mol O₂ zu erreichen [38].

Damit kein Eintrag von Würze oder Bier in die Gewinnungsanlage geschieht, erfolgt in einem vor geschalteten Schaumabscheider die Abtrennung des mitgerissenen Schaums. Nach dem Durchströmen des Gaswäschers wird das CO₂ in einem Gasballon gesammelt, um einen kontinuierlichen Betrieb der Kompressoren zu gewährleisten.

Eine Aufbereitung in mehreren Schritten ist die Voraussetzung für eine Verwendung des CO₂ bei der Getränkeherstellung. Generell ist der Druckabfall zwischen dem Gärtank und den Kompressoren möglichst gering zu halten, da es sonst zu unerwünschter Schaumbildung innerhalb des Rohrleitungssystems kommen kann, die zu einer Beschädigung der Kompressoren führt [3].

In den Kompressoren wird das CO₂ auf 10 – 20 bar verdichtet. Die nach geschalteten Trockner- und Reinigerkolonnen trennen unter anderem die noch enthaltene Feuchtigkeit sowie geruchsaktive Substanzen ab. Je nach Anlagenhersteller variiert die Anordnung von Trockner und Aktivkohlefilter. Abschließend wird das CO₂ bei Temperaturen von – 30 °C bis – 40 °C verflüssigt und in einem CO₂-Lagertank gesammelt.

Der beschriebene Aufbau einer Standardanlage ist in Abbildung 9 dargestellt.

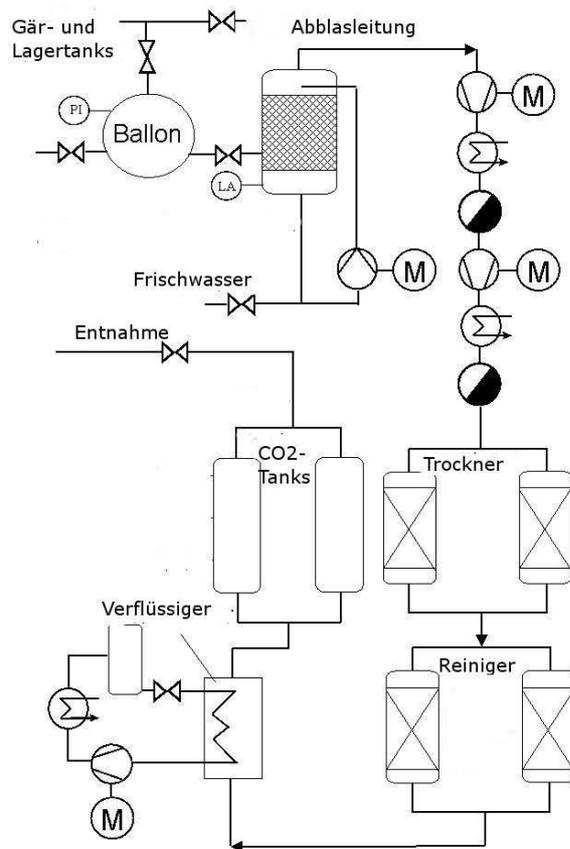


Abbildung 9: Darstellung einer typischen Gärungs-CO₂-Gewinnungsanlage

3.3.1 Der Gärkeller als CO₂-Quelle

Die abgekühlte Würze wird mit Hefe versetzt in die Gärtanks gepumpt. Bei einem untergärigen Prozess kommen hauptsächlich geschlossene zylindrokonische Gärtanks (ZKG) zum Einsatz, während beim obergärigen Prozess häufig offene Gärgefäße Verwendung finden. Für die CO₂-Gewinnung ist eine geschlossene Gärung Grundvoraussetzung.

Die Gärung teilt sich in die Hauptschritte Hauptgärung und Lagerung auf. Zu Beginn der Hauptgärung wird die Hefe belüftet, um ein erstes Hefewachstum zu erreichen. Anschließend findet die etwa einwöchige Hauptgärung statt. Nach Erreichen des Gärkellervergärungsgrades wird das so genannte Jungbier in ein Lagergefäß „geschlaucht“, wo es bis zum Erreichen des gewünschten Endvergärungsgrades während der so genannten Lagerung bleibt [20, 39]. Bei der alkoholischen Gärung in

der Brauerei produzieren Hefen aus den in der Würze enthaltenen Zuckern vorwiegend Alkohol und CO₂. Aufgrund der Löslichkeit von CO₂ im Bier bleiben pro Hektoliter Kaltwürze etwa 0,3 kg CO₂ gebunden in der Flüssigphase. Pro Hektoliter Kaltwürze werden noch ca. 3,8 kg CO₂ frei [3, 20, 39]. Das bei der Gärung entstehende CO₂ steigt in den ZKGs auf und wird dann aus dem Kopfraum abgesaugt.

Die CO₂-Produktion geschieht fast ausschließlich während der Hauptgärung. Das während der Lagerung frei werdende CO₂ wird nur bei modernen Gefäßen gewonnen, in denen beide Schritte ohne zwischenzeitliches Schlauchen ablaufen [20].

3.3.2 Aufgaben des Schaumabscheiders bei der CO₂-Gewinnung

Während der Hauptgärung kommt es zur Bildung einer Schaumdecke auf der zu vergärenden Würze. Um eine Verunreinigung der CO₂- Gewinnungsanlage zu verhindern, wird vor der Anlage ein Schaumabscheider installiert. Dieser soll im Fall des „Spuckens“ der Gärtanks den mitgerissenen Schaum abtrennen. Der Schaum bietet ein optimales Nährmedium für mikrobiellen Befall. Abbildung 10 zeigt die Funktionsweise eines Schaumabscheiders.

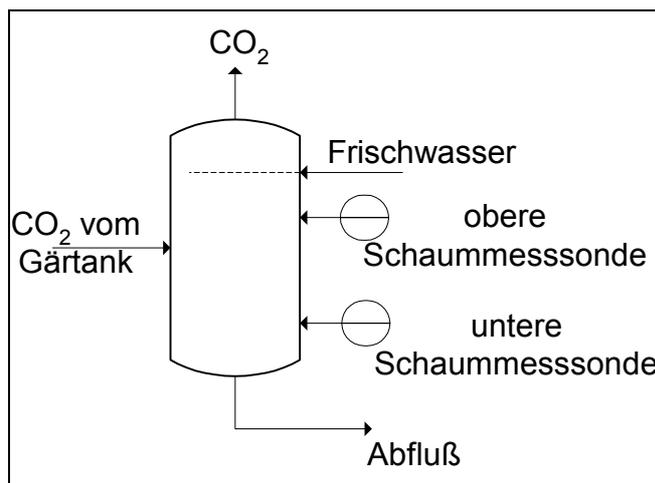


Abbildung 10: Funktionsweise eines Schaumabscheiders

Das CO₂ strömt dabei tangential ein, was zu einer Trennung der beiden Phasen CO₂ und Schaum führt. Zur vollständigen Abtrennung wird zusätzlich Frischwasser

eingbracht, das den verbliebenen Schaum aus dem CO₂ auswaschen soll. Der abgetrennte Schaum setzt sich am Boden ab. Die Frischwassereinspritzung startet automatisch, sobald die obere Schaummesssonde mit Schaum in Kontakt kommt, und stoppt, wenn der Schaumpegel unter das Niveau der unteren Sonde gefallen ist.

Anschließend gelangt das CO₂ in die Umschaltstation. Im Störfall bzw. wenn der CO₂-Lagertank oder der Gasballon vollständig gefüllt ist, wird das aus den Gärgefäßen abgezogene CO₂ über die Abblasleitung ins Freie geleitet, um Beschädigungen des Systems zu verhindern.

3.3.3 Aufgaben des Rohgaswäschers bei der CO₂-Gewinnung

Der Rohgaswäscher dient der weitgehenden Entfernung aller wasserlöslichen Verunreinigungen aus dem CO₂-Strom. Dazu zählen hauptsächlich Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Butanol), Zucker und Gärungsnebenprodukte (z.B. Acetaldehyd). Wie in Abbildung 11 dargestellt, strömen CO₂ und Wasser dabei im Gegenstrom.

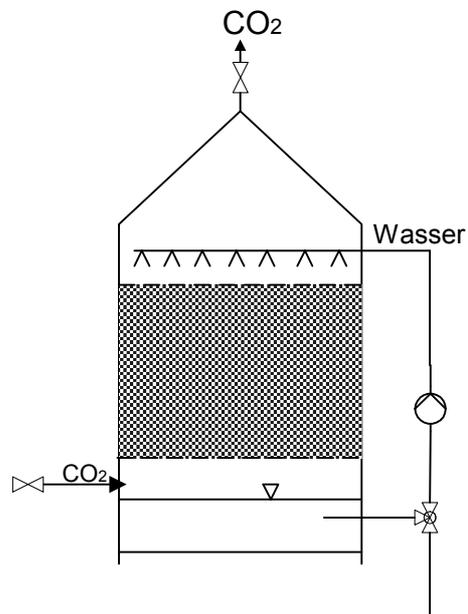


Abbildung 11: Aufbau eines CO₂-Rohgaswäschers

Das CO₂-Rohgas strömt von unten in den Wäscher ein, während in den Kopfraum Waschwasser geleitet wird. Wichtig ist eine weitgehende Entgasung des Waschwassers, um eine zusätzliche Erhöhung der O₂-Konzentration zu verhindern [3].

Ein ausreichender Kontakt zwischen dem CO₂-Gasstrom und dem Waschwasser wird durch unterschiedliche Verfahren gewährleistet. Grundsätzlich gibt es ein Verfahren, bei dem durch eine Füllung des Wäschers mit Füllkörpern ein intensiver Kontakt zwischen dem Wasser und dem Gasstrom hergestellt wird, sowie ein Verfahren, bei dem durch feines Versprühen des Wassers der Kontakt intensiviert wird.

Als Standardverfahren, die den Kontakt durch eine Befüllung der Kolonne verbessern, haben sich zwei Bauweisen durchgesetzt:

- Standardwäscher
- Hochleistungswäscher.

Bei einem Standard-Rohgaswäscher kommen Füllkörper aus Kunststoff zum Einsatz, das Waschwasser läuft größtenteils im Kreislauf, und nur ein kleiner Teil des Wassers (ca. 1 l/kg CO₂) wird ausgetauscht.

Der Einbau einer Edelstahlpackung bei Hochleistungswäschern intensiviert den Kontakt zwischen der Gas- und der Flüssigphase. Zusätzlich bewirkt der geringere Durchmesser eines Hochleistungswäschers bei größerer Höhe, dass im Gegensatz zu einem Standardwäscher eine Verlängerung der Kontaktzeit zwischen der Gasphase und dem Waschwasser stattfindet. Eine Rückführung des Wassers findet nicht statt, es wird nach einmaliger Benutzung entsorgt. Bei beiden Verfahren liegt der Wasserverbrauch etwa gleich hoch [40].

Die Hauptaufgabe des Gaswäschers ist die Entfernung der wasserlöslichen Verunreinigungen zur Entlastung der Aktivkohlen im Reiniger. Werden die wasserlöslichen Alkohole nicht ausreichend abgetrennt, sinkt die Reinigungsleistung der Reiniger, da die Alkohole aufgrund der hohen Affinitäten verstärkt adsorbiert werden. Die verstärkte Adsorption von Alkoholen führt zu verminderter Abtrennung der Schwefelkomponenten wie H₂S und [3, 29, 41].

Wie in Tabelle 7 dargestellt, wird nach Haffmanns durch den Einsatz eines Hochleistungswäschers eine deutliche Verbesserung des Reinigungseffektes erzielt [12].

Tabelle 7: Ethanolabscheidegrad verschiedener Gaswäschersysteme [42]

	Standardgaswäscher	Hochleistungswäscher
Ethanolabscheidegrad	95 %	99,75 %
Ethanolgehalt (Eintritt)	1000 µmol / mol	1000 µmol / mol
Ethanolgehalt (Austritt)	50 µmol / mol	2,5 µmol / mol

Die verschiedenen Technologien haben allerdings keinen erkennbaren Einfluss auf die Endreinheit des CO₂. Der Grund ist, dass bei der Verdichtung eine Abtrennung der noch enthaltenen Alkohole zusammen mit dem ausfallenden Kondensat erfolgt, weshalb keine Verschlechterung der Endreinheit nachweisbar ist [5, 35].

3.3.4 Aufgaben des Gasballons bei der CO₂-Gewinnung

Der Gasballon dient der Zwischenspeicherung des CO₂ vor der Verdichtung. Er kann vor oder nach dem Gaswäscher installiert werden. Gasballons sind aus gummiertem Gewebe gefertigt, das ausreichende Barriereigenschaften gegen Gasdiffusion besitzt. Sie verfügen über ein Volumen von 15 - 200 m³ [3]. Befestigt werden Gasballons aus Platzgründen meist an der Decke oder einer Trägerkonstruktion über der CO₂-Gewinnungsanlage.

Durch den veränderlichen CO₂-Gasstrom aus den Lagertanks würden ohne diese Zwischenspeicherung die Kompressoren häufig an- und ausschalten, was einen erhöhten Verschleiß an den Bauteilen und eine zunehmende Störanfälligkeit zur Folge hätte. Daher wird bei einem zu geringen CO₂-Anfall die Gewinnungsanlage nur betrieben, wenn der Gasballon gefüllt und somit ein konstanter CO₂-Volumenstrom über einen gewissen Zeitraum gewährleistet ist. Übersteigt der CO₂-Anfall die Kapazität der Kompressoren, erfolgt eine Zwischenspeicherung im Gasballon. Bei drohender Überfüllung des Gasballons, wird in der Umschaltstation das CO₂ über die Notabbläsung ins Freie geleitet.

Die Steuerung des Systems erfolgt über einen Druckaufnehmer im Gasballon. Sowohl ein zu hoher Füllstand als auch ein vollständiges Leerfahren wirken sich nachteilig auf die Lebensdauer des Gasballons aus. Daher ist die Steuerung des

Kompressors meist so eingestellt, dass er bei einem Füllgrad des Gasballons von etwa 80 Vol.-% anspringt und läuft, bis der Füllstand unter 5 Vol.-% fällt [3, 5].

3.3.5 Aufgaben des Kompressors bei der CO₂-Gewinnung

Die Kompression des CO₂ mit anschließender Kondensation erfolgt, um die räumliche Dimensionierung der nachfolgenden Anlagenbauteile und den apparativen Aufwand möglichst gering zu halten [8]. Vor dem Verdichter sollte sicherheitshalber ein Siebfilter (Aerosolabscheider) zur Abtrennung von Zuckern und flüchtigen Extrakten installiert werden, damit ein Verkleben der Ventile verhindert wird [3]. Bei der CO₂-Gewinnung kommen meist zweistufige Kolbenkompressoren zum Einsatz. Im Gegensatz zu einer einstufigen Verdichtung wird dadurch der schädliche Raum möglichst klein gehalten. Eine eingebaute Zwischenkühlung zwischen den beiden Stufen senkt die thermische Belastung der Bauteile und die Leistungsaufnahme der Verdichter. Durch die mit Kühlflüssigkeit betriebene Zwischen- und Nachkühlung fällt ein großer Teil der im Gasstrom enthaltenen Feuchtigkeit im Kondensatabscheider aus. Zusammen mit der Feuchtigkeit werden weitere wasserlösliche Gärungsnebenprodukte abgetrennt (s. Abbildung 12 und Kapitel 7.4.1.2).

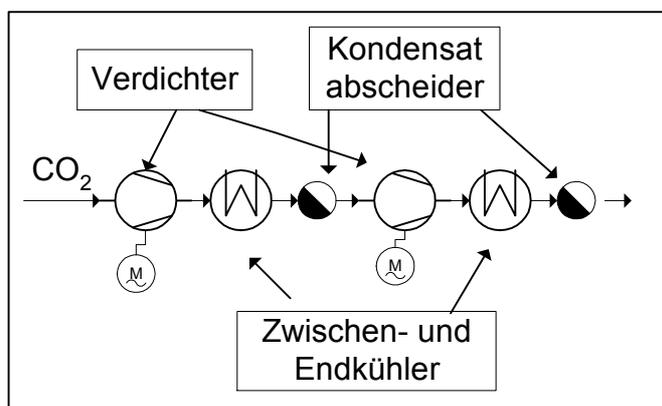


Abbildung 12: Aufbau einer zweistufigen Verdichtung mit Zwischenkühler

Meist werden für die CO₂-Gewinnung trocken laufende Kolbenkompressoren ohne Ölschmierung in V-Bauweise oder aber bei größeren Durchsatzmengen Schraubenverdichter verwendet [5].

Beim Einsatz von ölgeschmierten Kompressoren findet abhängig vom eingesetzten Öl eine Lösung von Öl im gasförmigen CO₂ statt [43]. Die Ölfreiheit von CO₂ für den

Einsatz im Lebensmittelbereich wird allerdings in allen Qualitätsempfehlungen gefordert. Ein eventueller Öleintrag in das Bier würde die Schaumhaltbarkeit und den Geschmack stark schädigen [20]. Daher darf eine Öl-Konzentration von maximal 1 µmol / mol im CO₂ nicht überschritten werden [5, 8].

Der Einsatz von so genannten ölfreien Kompressoren gewährleistet weitestgehend ölfreies CO₂. Die Abdichtung der Kolben geschieht dabei nicht wie bei herkömmlichen Kompressoren mit Öl, sondern mit Spezialdichtungen aus Kunstkohle [44]. Die Ölfreiheit des CO₂ lässt sich darüber hinaus auch durch konstruktive Trennung der Verdichtungskammer und der Antriebsteile realisieren [8]. Zwar haben diese Systeme eine höhere Leistungsaufnahme, aber nur so ist eine Produktgefährdung auszuschließen [45]. Einzelne Hersteller ölgeschmierter Kompressoren empfehlen den Einbau von Ölfiltern. Dies verursacht zusätzliche Kosten und bedarf der Wartung. Eine absolute Sicherheit kann auch dadurch nicht erreicht werden, weswegen der Einsatz von normalen ölgeschmierten Kompressoren und nachgeschalteten Ölfiltern unnötig erscheint [3].

3.3.6 Aufgaben des Trockners bei der CO₂-Gewinnung

Nach der Verdichtung strömt das CO₂ durch eine Trocknerkolonne, um die noch enthaltene Feuchtigkeit und die verbliebenen wasserlöslichen Verunreinigungen abzutrennen [29].

Eventuelle Schädigungen des Trockenmittels durch Kondensattröpfchen können durch den Einbau eines Vorfilters ausgeschlossen werden. Im Trockner wird das Gas bis zu einem Taupunkt von mindestens – 45 °C getrocknet, um ein Einfrieren der verbliebenen Flüssigkeit und damit eine Eisbildung im Lagertank zu verhindern [3, 5]. Der Taupunkt ist die Temperatur, bei der ein Gas bei einem bestimmten Druck mit Wasserdampf gesättigt ist. Wird die Temperatur darunter abgesenkt, erfolgt ein Ausfallen von Kondensat („Tau“) oder Eis („Reif“). In Abbildung 13 wird die Ermittlung des Taupunktes erläutert. So zeigt Beispiel 1 ein Gas, das mit einer relativen Feuchte von 70 Mass.-% bei 35 °C angesaugt und auf 8 bar verdichtet wird. Daraus ergibt sich ein Taupunkt von etwa 73 °C.

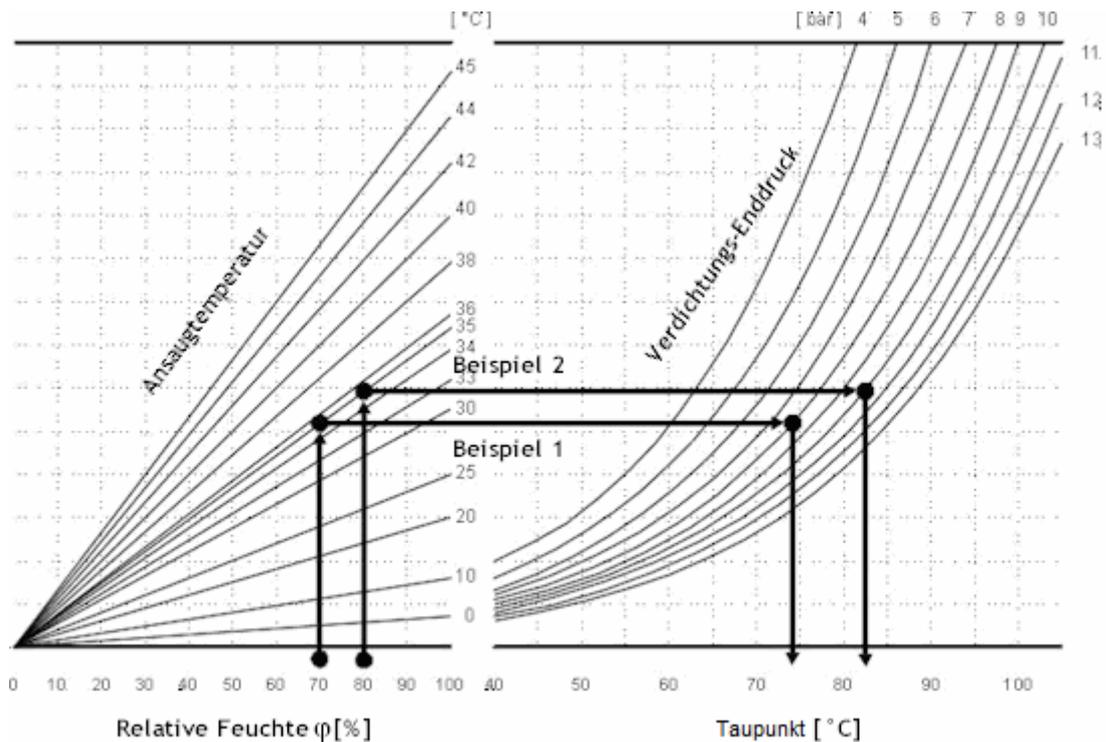


Abbildung 13: Ermittlung des Taupunktes [46]

Der Trockner ist meist mit einem Kiesel(säure)gel oder mit Molekularsieben gefüllt [3, 5, 12]. Bei Kieselgelen (Handelsbezeichnung Silicagel) handelt es sich um hochkondensierte Polykieselsäuren mit oberflächenreicher Blattstruktur (Kiesel-Xerogele) und hohem Adsorptionsvermögen für Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten. Kieselgele können 90 – 100 % ihrer Anfangsmasse an Feuchtigkeit aufnehmen [13].

Molekularsiebe sind natürliche oder synthetische Zeolithe mit einem starken Adsorptionsvermögen für Gase, Dämpfe und gelöste Stoffe, die eine Trennung einzelner Moleküle ermöglichen. Zeolithe sind Aluminiumsilikate mit eingelagerten Alkali- bzw. Erdalkalitionen. Die Molekularsiebe haben einheitliche Porendurchmesser und eine große innere Oberfläche (600 – 700 m²/g) [13].

In CO₂-Gewinnungsanlagen sind üblicherweise zwei gleichgroße, jeweils ausreichend dimensionierte Trocknerkolonnen eingebaut, um im kontinuierlichen Betrieb Reinigungs- und Regenerationsprozesse gleichzeitig durchführen zu können. Dabei wird laufzeitgesteuert bzw. über eine Taupunktmessung im Gasstrom automatisch zwischen den beiden Kolonnen hin- und hergeschaltet.

Der Reinigungsprozess der Trocknerkolonnen teilt sich dabei in mehrere Schritte auf. Nach einer Entspannung des zu regenerierenden Trockners auf Umgebungsdruck heizt die im Fußraum eingebrachte Heizung die Kolonne auf, und die aus dem CO₂-Gasstrom aufgenommene Flüssigkeit verdunstet durch die Erwärmung und wird über ein Gebläse entfernt. Abschließend strömt gereinigtes CO₂ durch den Trockner, um das Trocknungsmittel abzukühlen und gleichzeitig eingebrachtes O₂ zu entfernen [3, 5, 41].

Das Trocknungsmittel muss abhängig von der Verunreinigungsfracht nach 8000 – 16000 Betriebsstunden gewechselt werden [3].

3.3.7 Aufgaben des Reinigers bei der CO₂-Gewinnung

Die Reinigerkolonnen sind ebenfalls in doppelter Ausführung installiert, was einen kontinuierlichen Betrieb gewährleistet (s. Abbildung 14). Die Reinigung des CO₂-Gasstromes geschieht meist durch Adsorption der Verunreinigungen an Aktivkohle [3, 5, 27, 35, 41].

Aktivkohlen sind poröse Kohlenstoffstrukturen aus Graphit-Kristallen und amorphem Kohlenstoff. Aufgrund der großen inneren Oberfläche von 500 – 1500 m² /g und des Adsorptionsvermögens wird Aktivkohle zur Reinigung und Klärung von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten verwendet [13, 29].

Je nach Einsatzgebiet und zu absorbierender Substanz kommen unterschiedliche Aktivkohlen zum Einsatz. Technisch werden Aktivkohlen aus kohlenstoffhaltigen Materialien (Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Fruchtschalen) durch chemische Aktivierung oder durch Gas-Aktivierung hergestellt, wodurch die große innere Oberfläche im Ausgangsmaterial erreicht wird [29].

Die Aktivkohle adsorbiert flüchtige organische und anorganische Verbindungen wie z. B. H₂S, DMS oder Ester aus dem Gasstrom. Von besonderem Interesse bei der Bierherstellung ist dabei der Gehalt an DMS, der bereits bei einer Konzentration von 100 nmol / mol im CO₂ zu einer deutlichen Geschmacksbeeinträchtigung des fertigen Produktes in Form einer „Gemüsenote“ führen kann [2, 20, 27]. Der Gehalt an H₂S

sollte im gereinigten CO₂ ebenfalls nicht über 50 nmol / mol betragen, da es in Anwesenheit von CO₂ zu COS reagieren kann:



Eine Abreinigung des entstandenen COS ist nur schwer möglich. In Anwesenheit von Wasser reagiert es zu H₂S zurück und führt so zu einer Geschmacksbeeinträchtigung.

Aufgrund der größeren Affinität der Aktivkohle zu Alkoholen ist es besonders wichtig, auf ein fehlerfreies Arbeiten des Gaswäschers zu achten. Die Adsorption von Alkoholen bewirkt, dass die Aktivkohle weniger oder im schlechtesten Fall gar kein H₂S mehr adsorbiert. Das H₂S, das eigentlich durch die Aktivkohle abgetrennt werden soll, verbleibt entsprechend im Gasstrom und bewirkt eine Produktschädigung [29, 42].

Der Aufbau einer Trockner–Reiniger–Kolonnen ist in Abbildung 14 dargestellt.

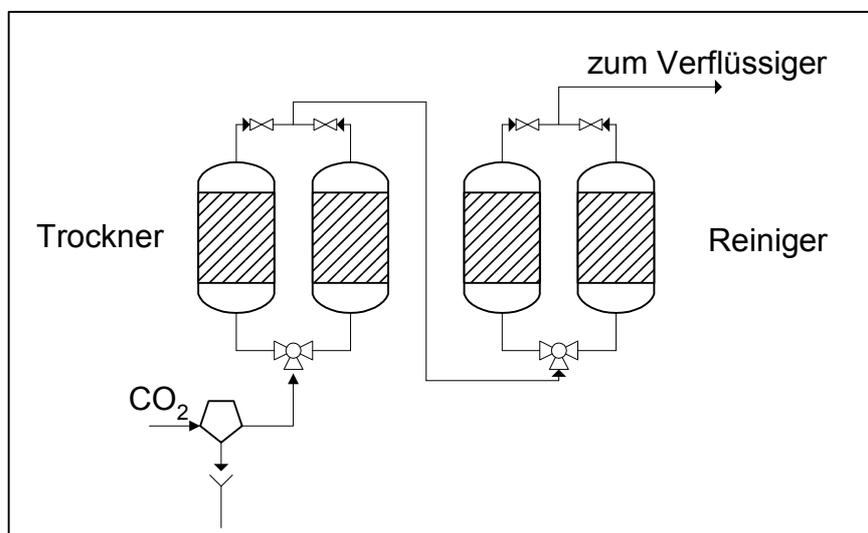


Abbildung 14: Schaltbild einer Trockner–Reiniger–Kolonnen

3.3.8 Aufgaben des CO₂-Verflüssigers bei der CO₂-Gewinnung

Bei Temperaturen zwischen -28 °C und -40 °C wird das gasförmige CO₂ unter Abgabe der Kondensationswärme in den flüssigen Zustand überführt. Die Verflüssigung des CO₂ ist der letzte Reinigungsschritt des CO₂-Gewinnungsprozesses. Abbildung 7 zeigt, dass damit auch eine starke Verringerung des Speichervolumens erreicht wird. Die noch enthaltenen Permanentgase wie O₂ und N₂ kondensieren aufgrund ihrer viel niedrigeren Kondensationstemperaturen in diesem Temperaturbereich nicht aus. Mit der Temperatur sinken allerdings die Löslichkeiten der Permanentgase in der CO₂-Flüssigphase. Somit erfolgen das Entgasen und die Reinigung der CO₂-Flüssigkeit. Durch die leicht geneigte Bauweise des CO₂-Verflüssigers sammeln sich die Gase im Dom des Verflüssigers an und können über eine Abblasleitung abgetrennt werden. Welche Reinheit des CO₂ maximal erreicht werden kann, hängt dabei von der Verflüssigungstemperatur und dem Verflüssigungsdruck ab [2, 3, 5, 41]. Hinsichtlich der Funktionsfähigkeit des Verflüssigers ist das Abblasen der abgetrennten Gase unerlässlich. Die Permanentgase konzentrieren sich im Fall einer Nichtentfernung an den Wärmeübertragerflächen und behindern so die Verflüssigung des CO₂. Ein steigender Permanentgasanteil im Gasraum des Verflüssigers führt zu einem Absinken des CO₂-Partialdruckes und damit auch zu einem Absinken der CO₂-Verflüssigungstemperatur. Mit sinkender Verflüssigungstemperatur steigt die Leistungsaufnahme des Kältemittelverdichters, was im Grenzfall zu einer Abschaltung des gesamten Systems führt [47].

Bei der Abblasung wird neben den Permanentgasen auch CO₂ aus der Anlage entfernt, so dass ein Kompromiss zwischen dem Stromverbrauch der Kälteanlage und der gewinnbaren Masse an CO₂ gefunden werden muss. Somit sind der Gewinnung, abhängig von den Verfahren zur Abtrennung der Permanentgase, technische Grenzen gesetzt.

Zur Verflüssigung des CO₂ werden fast ausschließlich Rohrbündelwärmeübertrager (s. Abbildung 15) verwendet

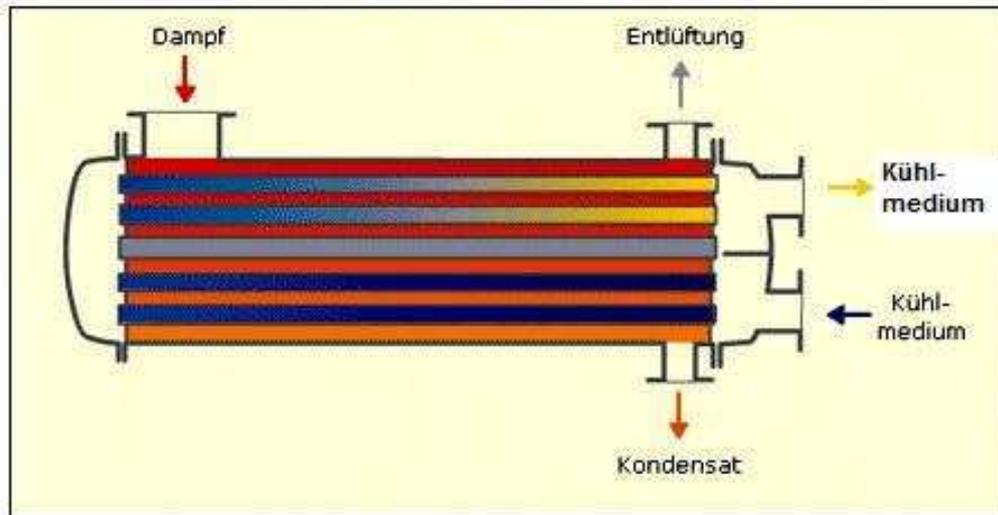


Abbildung 15: Schematischer Aufbau eines Rohrbündelwärmeübertragers [48]

Herkömmliche Wärmeübertrager besitzen bauartbedingt ein geringes Kopfraumvolumen. Daher sollte das Kältemittel in den Rohrleitungen geführt werden und das CO₂ die Rohre von außen umströmen.

Im Falle einer Leckage kommt es zu einer Reaktion zwischen dem Kühlmedium, meist NH₃, und dem CO₂. Unter Ausschluss von Wasser fällt dabei kristallines Ammoniumcarbamat aus:



Entsprechende Ablagerungen bewirken eine Schädigung des Wärmeübertragers [49]. Zur Sicherheit werden die Verflüssiger für den Einsatz von NH₃ daher mit einer doppelten Rohrplatte ausgestattet (s. Abbildung 16). Zwischen den beiden Rohrplatten befindet sich ein „druckloser“ Zwischenraum, in den im Falle einer Leckage das Medium eintritt. Über den Druckstutzen ist eine Warneinrichtung angebracht, die das eintretende Medium detektiert und so eine Beschädigung des Verflüssigers verhindert.

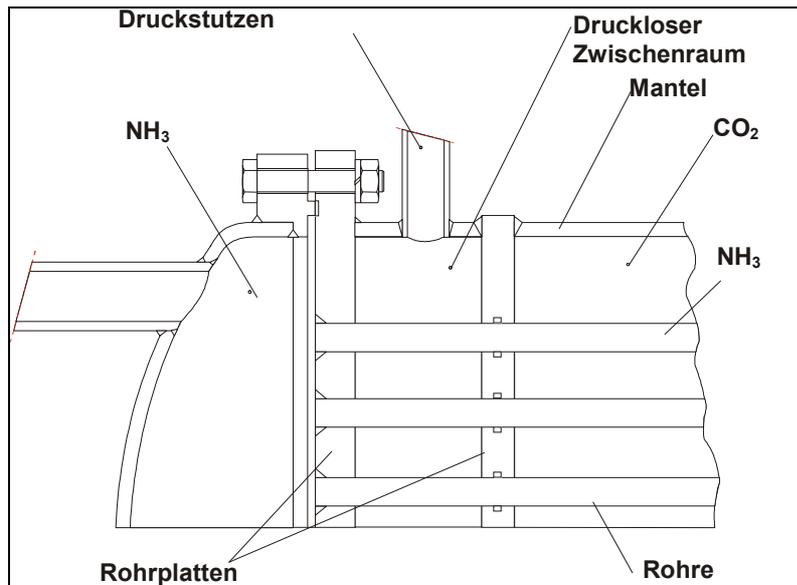


Abbildung 16: CO₂-Rohrbündelverflüssiger mit Doppelboden [49]

3.3.9 Aufgaben des CO₂-Lagertanks bei der CO₂-Gewinnung

Um die Problematik hinsichtlich der zeitlichen und räumlichen Trennung von Anfall und Bedarf von CO₂ in einer Brauerei zu lösen, wird das gereinigte und verflüssigte CO₂ in einem Druckbehälter bei Temperaturen von -27 °C bis -52 °C zwischengelagert.

Die im Vergleich zu flüssigem CO₂ geringere Dichte der Permanentgase bewirkt, dass diese sich im Kopfraum des Tankes ansammeln. Bei einer CO₂-Entnahme im Sumpf des Tankes wird so das am stärksten aufgereinigte CO₂ entnommen.

Bei Bedarf wird das CO₂ über einen nachgeschalteten Verdampfer geleitet. Die Wärme für die Verdampfung kann durch Abkühlung vieler Prozessmedien (z.B. Druckluft, Abwasser etc.) gewonnen werden [3, 29, 50].

3.4 CO₂-Gewinnungsverfahren nach dem Stand der Technik

3.4.1 Grundlagen des Splitverfahrens

Das Splitverfahren stellt eigentlich kein eigenständiges Gewinnungsverfahren für Gärungs-CO₂ dar. Das Verfahren beruht auf dem herkömmlichen, in Kapitel 3.2 dargestellten Standardverfahren (s. Abbildung 17). In einer Brauerei wird CO₂ in den verschiedenen Abteilungen mit unterschiedlichen Reinheiten benötigt [3]. Daher ist eine vollständige Verflüssigung des gewonnenen CO₂ unnötig und energetisch nicht sinnvoll [5, 34]. Entsprechend wird ein Teil des getrockneten CO₂ vor dem Verflüssiger abgezweigt und direkt z.B. zur „Vorspannung“ von Lagertanks genutzt. Die Steuerung geschieht über ein automatisches Ventil, das mit einem Durchflussmessgerät verbunden ist [3, 34, 41, 51].

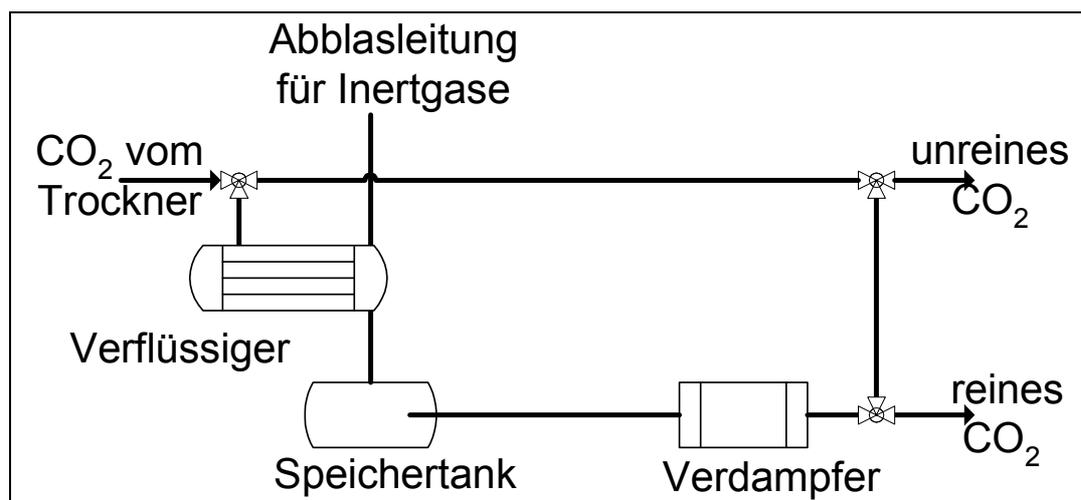


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Splitverfahrens

Übersteigt der Bedarf an unreinem CO₂ den aktuellen Rohgasanfall, kann durch eine Verbindungsleitung zwischen den getrennten CO₂-Wegen hinter dem Verdampfer das reine CO₂ gezielt umgeleitet werden. Ebenso wie beim herkömmlichen Verfahren kann die maximal gewinnbare Masse beim Splitverfahren nur dadurch erhöht werden, dass die Permanentgase zusammen mit CO₂ durch eine schnelle Druckabsenkung abblasen werden. Wirtschaftlich betrachtet ist so eine Steigerung der gewinnbaren Masse an CO₂ über 2,3 kg/hl KW nicht sinnvoll [3]. Einen Vorteil gegenüber dem herkömmlichen Gewinnungsverfahren stellt der geringere

Energieverbrauch dar, da nicht mehr die gesamte gewonnene CO₂-Masse verflüssigt wird. Die prozentuale Verringerung der verflüssigten Masse an CO₂ bewirkt geringere CO₂-Verluste beim Abblasen der Permanentgase, wodurch die gesamte gewinnbare Masse gegenüber dem herkömmlichen Verfahren leicht ansteigt. Allerdings fallen aufgrund der zwei getrennten CO₂-Netze höhere Investitionskosten an [3, 5, 34].

3.4.2 Grundlagen des Gewinnungsverfahrens mit Rektifikationskolonne

Im Gegensatz zum Splitverfahren unterscheidet sich das Gewinnungsverfahren mit Rektifikationskolonne vom Standardverfahren bei der Verflüssigung des CO₂ erheblich [3, 5, 12, 42, 52]. Um im Gegensatz zum herkömmlichen Verfahren die gewinnbare Masse an CO₂ zu erhöhen, ist es notwendig, die aus dem Gärbehälter mitgerissenen Permanentgase effektiver abzutrennen. Dies geschieht per Rektifikation. Dabei wird eine Füllkörperkolonne zur Vergrößerung der benötigten Phasengrenzfläche z.B. mit Kunststoffkörpern gefüllt [3, 38, 51]. Die Abscheidung der enthaltenen Permanentgase geschieht aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der Gase in der Flüssigphase. In flüssigem CO₂ ergeben sich auf der Siedelinie druckabhängige Löslichkeiten, wie in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Maximale O₂-Konzentrationen bei der Verflüssigung in Abhängigkeit vom Druck [3, 28]

Druck [bar]	Lösungsgleichgewicht für O₂ in der CO₂-Flüssigphase	Gleichgewicht für O₂ in der CO₂-Gasphase
10 bar	5,865 g O ₂ /kg CO ₂	329,8 g O ₂ /kg CO ₂
30 bar	37,47 g O ₂ /kg CO ₂	1797,9 g O ₂ /kg CO ₂

Das getrocknete CO₂ strömt zu Beginn durch einen Kühler im Sumpf einer Rektifikationskolonne (s. Abbildung 18). Das so abgekühlte CO₂ gelangt anschließend in einen Verflüssiger, der standardmäßig bei - 35 °C bis -40 °C arbeitet und das CO₂ nach der Verflüssigung leicht unterkühlt. Dabei wird ein Teil der Permanentgase - aufgrund der sinkenden Löslichkeit von O₂ und N₂ in flüssigem CO₂ - aus dem Kopfraum des Verflüssigers abgezogen. Das verflüssigte CO₂ fließt in den Sumpf der Rektifikationskolonne. Dort nimmt es im Kühler die Wärme des trockenen, warmen CO₂ Gases auf, was die Verdampfung eines Teils des verflüssigten CO₂ bewirkt. Diese mit Sauerstoff und leichter siedenden Komponenten

angereicherte Phase strömt gasförmig dem nachfließenden flüssigen CO₂ entgegen und bewirkt so die Aufhebung der Unterkühlung und ein „Auskochen“ der enthaltenen Permanentgase [5, 28, 52]. Nach mehreren Verflüssigungsschritten (s. Abbildung 20) hat das aus dem Kopfraum abgezogene Gas eine CO₂-Konzentration von ca. 85 Vol.-% und eine O₂-Konzentration von ca. 3 Vol.-% [5, 6, 52]. Das Verfahren wird auch als Stripping bezeichnet. Durch die Füllung der Destillationskolonne mit z. B. Kunststoffringen wird eine Intensivierung des Kontaktes zwischen der Flüssig- und der Gasphase erreicht. Der Flüssigkeitsstrom verteilt sich in dünne Schichten, und die Kontaktzeit mit der Gasphase wird verlängert [52].

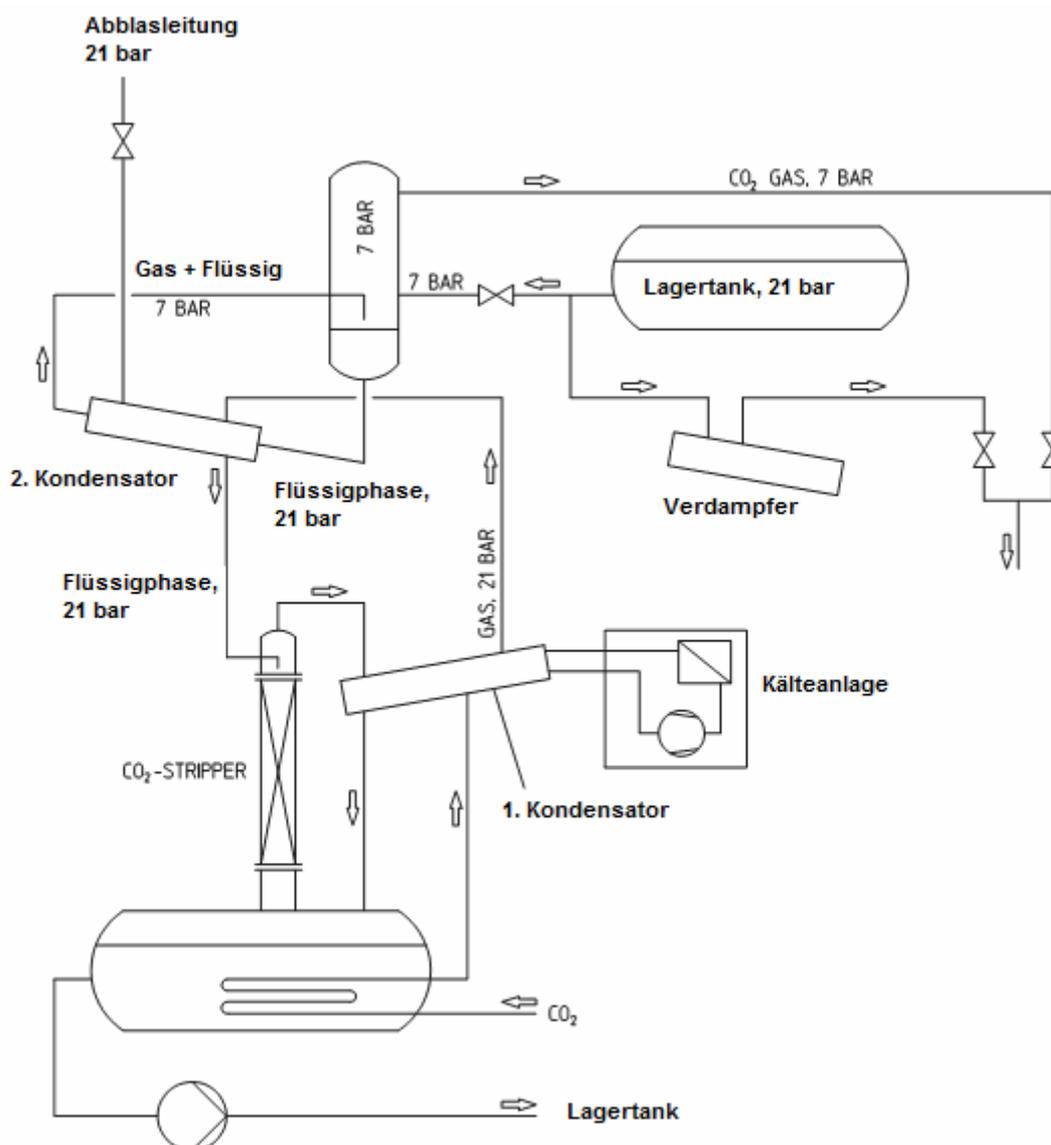


Abbildung 18: Schnittbild Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne [28]

In Abbildung 19 sind die verschiedenen Zustände und Reinheiten des CO₂ während der einzelnen Schritte der Rektifikation, des Strippings, beispielhaft dargestellt.

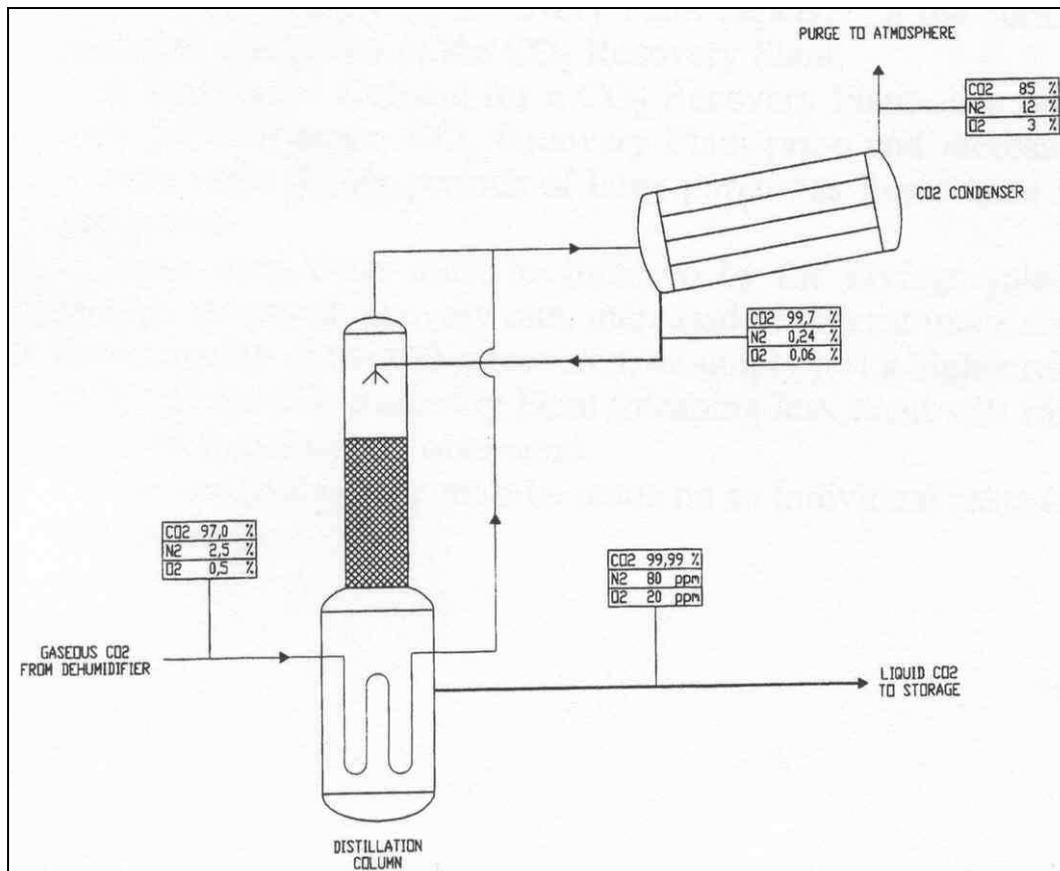


Abbildung 19: Zustände des CO₂ während des Rektifikationsprozesses [6]

Das so gereinigte, verflüssigte CO₂ gelangt in den Speichertank, ehe es im Verdampfer unter Wärmeaufnahme wieder verdampft und den Betriebsprozessen zur Verfügung gestellt wird [3, 5, 42, 52].

3.4.3 Grundlagen des Schichtungsverfahrens

Ein weiteres Verfahren, das die Permanentgase durch die unterschiedlichen Löslichkeiten in der Flüssig- bzw. Gasphase aus dem CO₂ entfernt, ist das Schichtungsverfahren. Dabei wird zusätzlich ausgenutzt, dass sich die Dichte des verflüssigten CO₂ aufgrund der Konzentration der darin gelösten Permanentgase verändert. Bei laminarer Strömung zwischen Verflüssiger und Lagertank kommt es zu einer Schichtung innerhalb der Rohrleitung, wobei sich das mit O₂ und N₂ gesättigte CO₂ im oberen Teil der Rohrleitung ansammelt. Wie in Abbildung 20

dargestellt, wird kurz vor dem Eintritt des CO₂ in den Lagertank in einer Mischstation unreines, gasförmiges CO₂ in den Flüssigkeitsstrom eingebracht und bewirkt wie beim Stripping ein Austreiben der Permanentgase. Diese werden dann aus dem Kopfraum des Lagertanks entfernt. Bei einem nicht laminaren Einströmen in den gefüllten Lagertank kommt es zu einer erneuten Lösung eines Teiles der Permanentgase in der Flüssigphase. Um dies zu verhindern, wird als Eintrittsstutzen ein flexibler Schlauch mit einem geeignetem T-förmigen Auslauf verwendet, der knapp unter der Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels innerhalb des Tankes liegt [53].

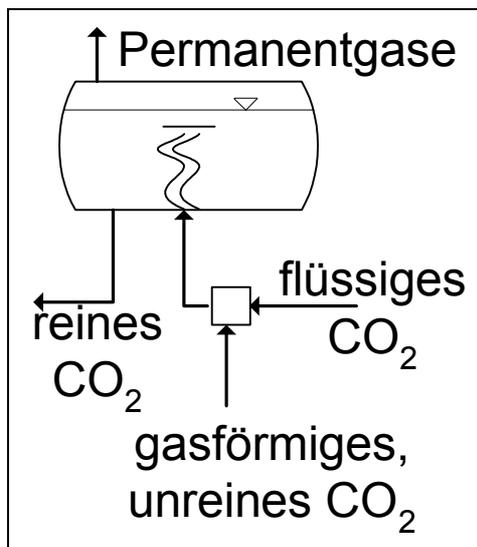


Abbildung 20: Funktion des Schichtungsverfahrens

3.5 Auslegungsparameter einer CO₂-Gewinnungsanlage für Brauereien

Der gesamte jährliche CO₂-Ausstoss des deutschen Braugewerbes liegt bei etwa 40 Mio. t, etwa 0,046 Mass.-% (Bezugsjahr 2006) der gesamtdeutschen CO₂-Emissionen, davon etwa 0,4 Mio. t Gärungs-CO₂. Das macht eine Gewinnung von Gärungsgasen aus umweltpolitischen Gründen nicht vorrangig notwendig. Die CO₂-Gewinnung mindert jedoch neben der CO₂-Emission auch die Emission flüchtiger organischer Substanzen (VOC). Gelangen VOC in die Troposphäre, kommt es zu photo-oxidativen Prozessen, bei denen Schadgase wie O₃ oder CO entstehen [54]. Die Brauindustrie ist vor allem aufgrund der Ethanol-Emission der drittgrößte Emittent von VOC in Deutschland nach der Lösungsmittelindustrie und dem Verkehr [12, 29].

Die in der Praxis gängigen CO₂-Gewinnungsanlagen (s. Kapitel 3.4) basieren auf den bereits beschriebenen Prinzipien. Individuelle Anpassungen an Betriebsart, -mittel und -philosophie bzw. an die Rohgasqualität haben zur Folge, dass Variationen in der Anordnung von Anlagenkomponenten vorkommen. So können z. B. der Gasballon vor oder hinter dem Wäscher und die Reiniger vor oder hinter dem Trockner angeordnet sein. Weitere Variationsmöglichkeiten gibt es am Wäscher selbst (ein- oder zweistufig) sowie in der Anzahl der Verdichterstufen und den entsprechenden Kühlungen.

Generell sollen alle Komponenten im Bereich der CO₂-Rohgasgewinnung automatisch zu reinigen sein. Alle Komponenten sind mit den entsprechenden Sicherheits- und Messarmaturen ausgestattet. Die Anlagenkapazitäten reichen von 50 kg bis zu mehreren Tonnen CO₂ pro Stunde [3, 12, 29, 42].

Das Hauptaugenmerk bei der Planung und Auslegung einer CO₂-Gewinnungsanlage liegt daher klar auf dem ökonomischen Aspekt.

Zur Orientierung dienen folgende Verbrauchszahlen von CO₂-Gewinnungsanlagen für Strom [3, 29, 35, 41, 42, 50]:

Tabelle 9: Stromverbrauch verschiedener Anlagenkomponenten bei der CO₂-Gewinnung**Stromverbrauch**

Gesamtanlagenverbrauch bei der CO ₂ -Gewinnung	150 - 250 kWh/t CO ₂
---	---------------------------------

Einzelne Prozessschritte und Anlagenkomponenten

Rohgasverdichtung	75 kWh/t CO ₂
Nebenaggregate	25 kWh/t CO ₂
Kondensation:	
• NH ₃	70 kWh/t CO ₂
• R 404a	85 kWh/t CO ₂

Der Stromverbrauch hängt entscheidend von der Rohgasqualität und dem eingesetzten Kältemittel ab.

Die Verdichter sind die größten Stromverbraucher bei der CO₂-Gewinnung. Um die Leistungsaufnahme möglichst gering zu halten, ist auf eine passende Dimensionierung des Kompressorvolumenstroms zu achten.

Für die Dimensionierung der Anlage ist der mittlere anfallende CO₂-Massenstrom zu betrachten. Der Massenstrom lässt sich wie folgt berechnen:

$$\dot{m}_{CO_2} = n \times V \times m_{Gärung} \times 1,25 \quad (3.3)$$

wobei:

\dot{m}_{CO_2} = mittlerer anfallender Massenstrom an CO₂ [kg/h]

n = mittlere Sudanzahl/Stunde über eine Betriebsperiode (z.B. 1 Woche)

V = Volumen Ausschlagwürze, kalt (KW) [hl]

$m_{Gärung}$ = bei der Gärung entweichende spezifische CO₂-Masse = $3,8 \frac{kg}{hl KW}$

1,25 = Spitzenfaktor

Basierend auf Formel 3.3 lässt sich in Abhängigkeit der Menge der Ausschlagwürze pro Sud, wie in Abbildung 21 dargestellt, der anfallende CO₂-Massenstrom ermitteln. Die dargestellten Berechnungen beruhen auf einem Sudhausbetrieb von 24 h pro Tag und 7 Produktionstagen pro Woche.

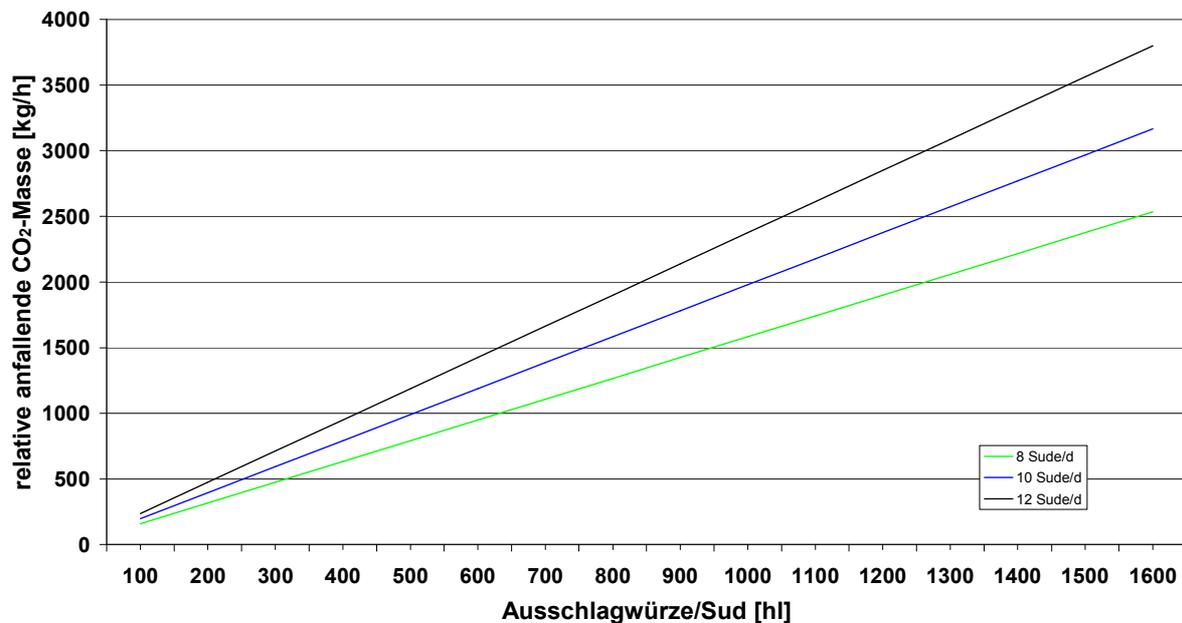


Abbildung 21: Mittlerer CO₂-Massenstrom bei der Gärung in Abhängigkeit der Menge der Ausschlagwürze pro Sud und Anzahl der Sude

4 Theoretische und apparative Grundlagen der Kältetechnik

4.1 Theoretische Grundlagen der Kältetechnik

Die theoretische Grundlage der Kältetechnik ist die Thermodynamik. Wärme ist die Energie, die über die Grenzen von Systemen verschiedener Temperaturen aufgrund des Temperaturunterschiedes zwischen den Systemen übertragen wird. Unter Kältetechnik wird die Technik zur Erzeugung, Aufrechterhaltung und Ausnützung einer tieferen Temperatur in einem begrenzten Bereich (System) im Vergleich zu der benachbarten Umgebung verstanden. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kann Wärme nur entlang des Temperaturgradienten hin zum niedrigeren Temperaturniveau übergehen. Der Übergang von Wärme auf ein höheres Temperaturniveau kann nur durch Aufwand von Energie erreicht werden [47, 55]. Diese wird dem System z. B. bei einer Kompressionskälteanlage über eine Erhöhung des Druckes im Verdichter zugeführt.

Die erstmalige technische Erzeugung von Kälte gelang Sir John Leslie 1810 mittels einer Absorptionskälteanlage mit dem Stoffpaar Schwefelsäure / Wasser [47]. Heute sind Kompressionsanlagen die meist angewandte Technik. Als Wegbereiter der Kompressionskälteanlagen gilt Carl von Linde, der diese ab ca. 1870 zunächst in Brauereien (z.B. 1877 Anton Dreher Brauerei in Triest) und später in Kühlhäusern einführte. Auch im Rahmen des Projektes fanden ausschließlich Kompressionskälteanlagen Verwendung.

4.2 Funktion einer Kompressionskälteanlage

Bei Kälteanlagen handelt es sich um Kreisläufe, bei denen einem zu kühlenden Medium durch ein Kältemittel Wärme entzogen und diese Wärme an ein anderes Medium, meist die Umgebungsmedien Luft oder Wasser, abgegeben wird. Um die vom Kältemittel aufgenommene Wärme wieder abgeben zu können, muss das Kältemittel auf eine höhere Temperatur gebracht werden. Das geschieht über Druckerhöhung in einem Kompressor, weshalb dieser das zentrale Bauteil einer Kompressionskälteanlage ist [5, 47, 56].

Bei konstantem Druck führt bei einem festen Körper die Zufuhr von Wärme zur Temperaturerhöhung und ab einer bestimmten Temperatur oberhalb des Tripelpunktes zu einer Verflüssigung. Bei einer weiteren Wärmezufuhr mit Temperaturerhöhung wird die Flüssigkeit gasförmig. Dieser Prozess kann auch umgekehrt werden. So führt eine Wärmeabfuhr zu einer Kondensation des Gases bzw. zu einem Erstarren der Flüssigkeit. Die, im Gegensatz zur einfachen Temperaturerhöhung des Arbeitsmediums (Kühlmittel), hohe Enthalpiedifferenz der Phasenwechsel wird bei Kälteanlagen sowohl im Verdampfer als auch im Verflüssiger genutzt.

Grundlegend funktionieren Kompressionskälteanlagen nach dem in Abbildung 22 dargestellten Schema.

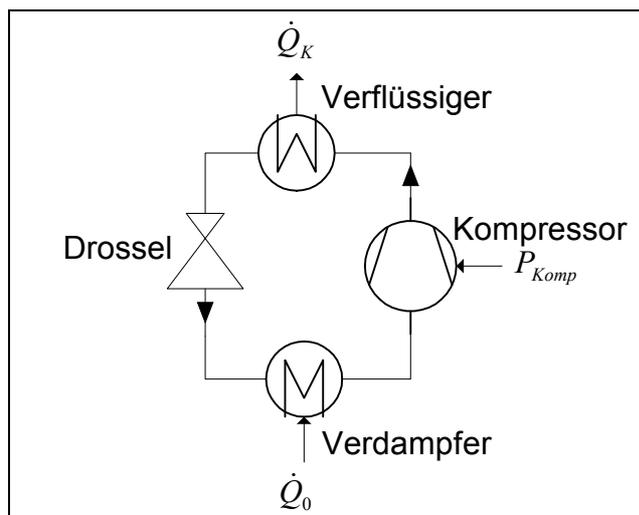


Abbildung 22: Funktionsschema eines Kompressionskältekreislaufs

4.2.1 Grundlagen und Funktionsweise eines Kompressors

Kompressoren lassen sich aufgrund ihrer Bauweise in die Gruppen hermetische, halbhermetische und offene Verdichter einteilen. Bei der hermetischen Bauweise, die meist bei Kleinanlagen verwendet wird, sind Verdichter und Antriebsmotor in einem Gehäuse zusammengefasst. Die für größere Leistungen entwickelte halbhermetische Bauart unterscheidet sich darin, dass der Motor von außen an das Kompressorgehäuse angeflanscht ist. Bei den offenen Verdichtern sind der Antriebsmotor und das Kurbelgehäuse komplett getrennt und z.B. über eine Welle bzw. einen Keilriemen verbunden. Diese Bauart findet sich meist bei sehr großen Anlagen und bei NH₃-Anlagen [47].

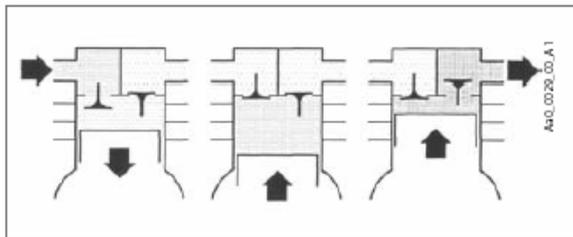


Abbildung 23: Funktionsprinzip eines Kolbenkompressors [57]

Bei Kolbenkompressoren (s. Abbildung 23) wird das angesaugte Kältemittel im Zylinder durch die Kolbenbewegung komprimiert und wieder ausgestoßen.

Um den Kompressor an das jeweilige Arbeitsgebiet anzupassen, ist es notwendig, das benötigte Druckverhältnis π_D zwischen Kondensations- und Verdampfungsdruck zu bestimmen.

$$\pi_D = \frac{p_K}{p_V} \quad (4.1)$$

Wichtig für die Dimensionierung des Kompressors ist der Kältemittelvolumenstrom. Dieser wird beim Kolbenkompressor über das Hubvolumen V_H bestimmt.

$$V_H = H \cdot d^2 \cdot \frac{\pi}{4} \quad (4.2)$$

mit: H = Hub

d = Bohrung

Der theoretische (verlustlose) Volumenstrom des Kältemittels \dot{V} errechnet sich nach:

$$\dot{V} = V_H \cdot n \cdot z \quad (4.3)$$

mit: n = Drehzahl

z = Anzahl der Zylinder.

Als Kenngröße für Kolbenkompressoren dient der Liefergrad λ , der das Verhältnis zwischen dem realen und dem theoretischen Volumenstrom des Kältemittels angibt:

$$\lambda = \frac{\dot{V}_{real}}{\dot{V}} \quad (4.4)$$

mit: \dot{V}_{real} = realer Kältemittelvolumenstrom durch den Kompressor

Beeinflusst wird der Liefergrad durch das Druckverhältnis, den schädlichen Raum, die Drosselung, die Temperaturerhöhung bei der Kompression und die Undichtigkeiten [58].

Der Anteil des schädlichen Raumes am gesamten Hubvolumen ist bedingt durch die Anordnung der Ventile und wird durch das Schadraumverhältnis φ_{Schad} angegeben [59]:

$$\varphi_{Schad} = \frac{V_s}{V_H} \quad (4.5)$$

mit: V_s = Volumen des schädlichen Raums

4.2.2 Funktionsweise eines Kondensators bzw. Verdampfers

Im Verdampfer geht die Wärme von dem zu kühlendem Medium auf das Kältemittel über, das dabei verdampft. Nach der Kompression gibt das verdichtete gasförmige Kältemittel im Kondensator die aufgenommene Wärme einschließlich der Verdichterarbeit an ein Kühlmedium, z. B. Wasser, ab. Dabei wird häufig ein Rohrbündelwärmetauscher, wie in Abbildung 15 dargestellt, eingesetzt. Das Kältemittel strömt durch die, vom Kühlmedium umströmten, Rohrleitungen und gibt die Wärme an das Kühlmedium ab.

Nach der Drossel durchläuft das jetzt wieder weitgehend flüssige Kältemittel erneut den Verdampfer. Dieser funktioniert wie ein Kondensator, lediglich die Richtung des Phasenüberganges des Kältemittels ändert sich, und es wird vom flüssigen in den gasförmigen Zustand überführt.

Die am Verdampfer aufgenommene Kälteleistung ist eine der Hauptkenngrößen für Kältekreisläufe und berechnet sich nach:

$$\dot{Q}_0 = \dot{m}_{KM} \cdot (h_1 - h_0) \quad (4.6)$$

mit: \dot{Q}_0 = Aufgenommene Kälteleistung

\dot{m}_{KM} = Massenstrom Kältemittel

h_0 = Enthalpie des Kältemittels am Verdampfereintritt

h_1 = Enthalpie des Kältemittels am Verdampferaustritt

Nach den gleichen Grundprinzipien funktioniert auch ein Plattenwärmeübertrager. Dabei strömen das Kältemittel und das zu kühlende Medium auf gegenüberliegenden Seiten von Platten (s. Abbildung 24).

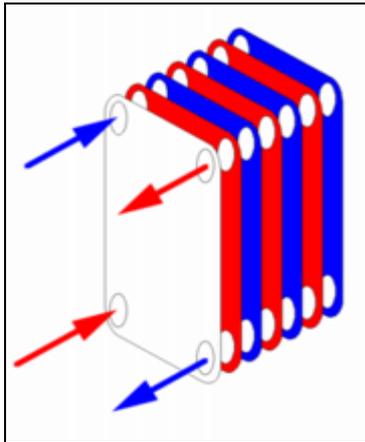


Abbildung 24: Funktionsweise eines Plattenwärmeübertragers [60]

4.2.3 Funktionsweise des Drosselventils

Die Aufgabe der dem Kondensator nachgeschalteten Drossel ist es, den Druck des verflüssigten Kältemittels wieder auf Verdampfungsdruck zu senken. Der Kältemittelmassenstrom wird über den Druckunterschied zwischen der Verflüssiger- und Verdampferseite des Kreislaufes geregelt. Die Funktionsweise eines Drosselventils ist in Abbildung 25 dargestellt.

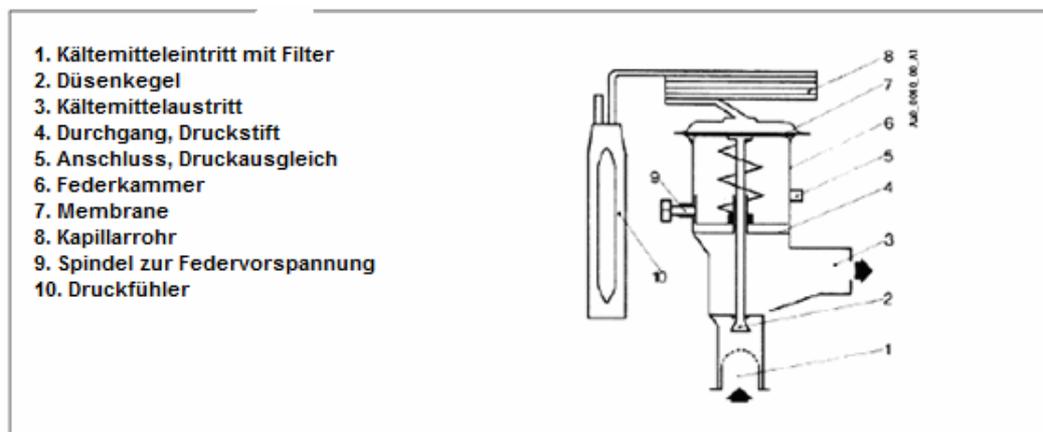


Abbildung 25: Funktionsprinzip eines Drosselventils [57]

Im Verdampfer wird das Kältemittel wieder vollständig verdampft und so der Kältemittelkreislauf geschlossen.

4.2.4 Vergleichsprozess/Idealprozess der Kälteanlage

Bei einem Kreisprozess werden unter dem Einfluss von Änderungen intensiver Zustandsgrößen (Druck, Temperatur) auf Grund von Zu- und Abfuhr von Wärme und Arbeit mehrere Zustandsänderungen durchlaufen, so dass der Zustand im Endpunkt gleich dem Zustand im Anfangspunkt ist.

Wie für alle thermischen Maschinen ist der Carnot-Prozess ein theoretischer Vergleichsprozess für Kälteanlagen. Abbildung 26 zeigt, dass der Prozess aus vier Zustandsänderungen besteht, die entlang zweier Isothermen (Verdampfen, Verflüssigen) und zweier Isentropen (Verdichten, Entspannen) verlaufen.

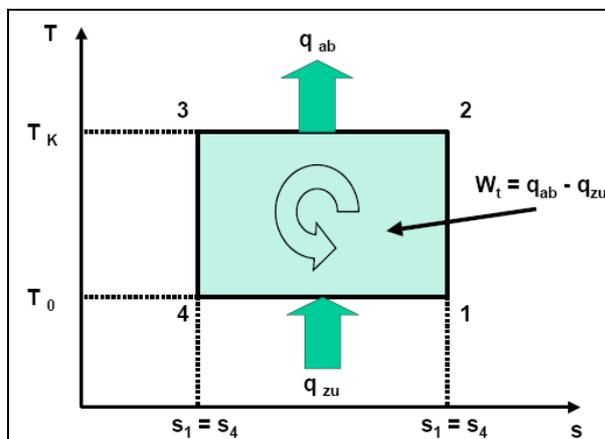


Abbildung 26: Darstellung des Carnot-Prozesses im T,s-Diagramm

Die vier Zustandsänderungen der Carnot-Kälteanlage laufen dabei ab wie folgt:

- 4 - 1 Isotherme Verdampfung
- 1 - 2 Isentrope Verdichtung
- 2 - 3 Isotherme Verflüssigung
- 3 - 4 Isentrope Entspannung

Da es sich um einen idealen Vergleichsprozess handelt, ist bei den isentropen Zustandsänderungen 2 – 3 (Entspannung) und 4 – 1 (Verdichtung) ein Wärmeaustausch mit der Umgebung ausgeschlossen, und es findet keine Entropiezunahme durch Irreversibilitäten statt. Der Carnot-Prozess als idealer Kreisprozess zwischen zwei Isothermen und zwei Isentropen liefert mit der Carnot-

Leistungszahl ε_c zwar die größte, die theoretische Leistungszahl, ist aber praktisch nicht vollkommen realisierbar.

$$\varepsilon_c = \frac{\dot{Q}_0}{P_{Komp}} \quad (4.7)$$

mit: \dot{Q}_0 = Kälteleistung

P_{Komp} = aufgenommene Kompressorleistung

Weder die Kompression noch die Entspannung verlaufen in der Praxis verlustlos, außerdem würden Kompression und Entspannung im Nassdampfbereich große maschinentechnische Probleme bereiten. Dieses Problem wird umgangen, indem das Kältemittel im Kaltdampfkompansionsprozess (Plank-Prozess) vor der Kompression vollständig verdampft (und meist überhitzt) wird, um das Gas vollständig zu trocknen. Die Entspannung wird durch eine Drosselung ersetzt und vor der Drosselung findet meist eine Unterkühlung statt [5, 47, 56, 61].

Zur Veranschaulichung der realen tatsächlichen Gegebenheiten wird dieser so genannte trockene Prozess in Abbildung 27 dargestellt.

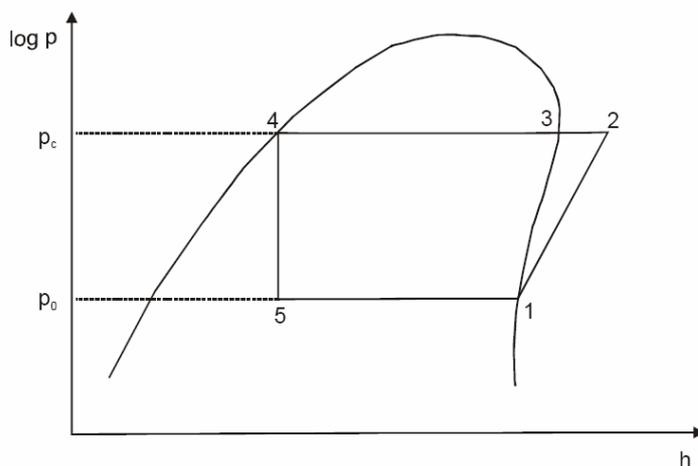


Abbildung 27: Plank-Prozess einer Kompressionskälteanlage im log p, h-Diagramm

4.2.5 Realer Prozess der Kälteanlage

Im Gegensatz zum idealen Plank-Prozess, bei dem nur die Drosselung irreversibel verläuft, treten im realen Prozess bei jedem Schritt irreversible Verluste auf (s. Abbildung 28). Isentrope Zustandsänderungen sind nicht möglich, und es findet ein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Im Kompressor kommt es z.B. zu einer polytropen Kompression und sowohl bei der Verflüssigung als auch bei der Verdampfung kommt es zu einem Druckabfall [5, 47].

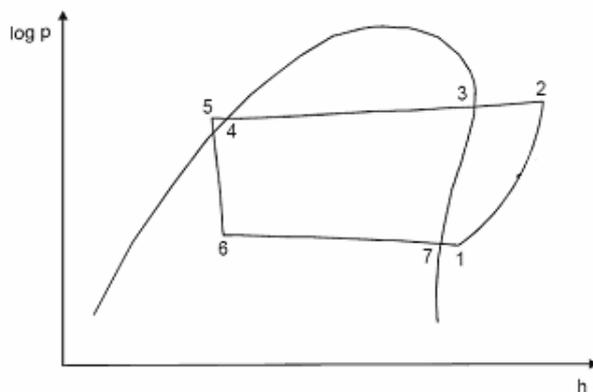


Abbildung 28: Realer Kältdampfkompansionsprozess im log p,h-Diagramm [5]

4.3 Energetische Bewertungsgrößen einer Kälteanlage

In erster Abschätzung wird eine Kälteanlage durch das Verhältnis von Nutzen zu Aufwand über die Leistungszahl ϵ_{carnot} , siehe (4.7), bewertet. Die Verluste beim realen Prozess werden dabei allerdings nicht berücksichtigt. Entsprechend muss eine reale Leistungszahl ϵ_{real} eingeführt werden. Ausgegangen wird hier vom idealen Plank-Prozess (s. Abbildung 27). Die realen Abweichungen davon werden berücksichtigt durch:

$$\epsilon_{\text{real}} = \frac{h_1 - h_5}{h_{2\text{real}} - h_1} \cdot \eta_{\text{mech}} \quad (4.8)$$

mit: $h_1 - h_5$ = spez. Enthalpien des Kältemittels bei den Zuständen 1 und 5
(s. Abbildung 27)

η_{mech} = mechanischer Wirkungsgrad des Kompressors

wobei

$$h_{2real} = h_1 + \frac{h_2 - h_1}{\eta_{ind}} \quad (4.9)$$

mit: h_1, h_2 = spez. Enthalpien des Kältemittels bei den Zuständen 1 und 2
(s. Abbildung 27)

η_{ind} = induzierter Wirkungsgrad des Kompressors (Berechnung nach Formel 4.13)

Der Gütegrad ν ist ein Maß für die Abweichung des realen Prozesses vom idealen Prozess.

$$\nu = \frac{\varepsilon_{real}}{\varepsilon_c} \quad (4.10)$$

4.3.1 Energetische Betrachtung eines Verdichters

Der Kompressor ist für die energetische Betrachtung das zentrale Bauteil, da er den größten Energiebedarf der Kälteanlage hat. Der theoretische Leistungsbedarf P_{th} errechnet sich nach:

$$P_{th} = \dot{m}_{KM} \cdot (h_2 - h_1) \quad (4.11)$$

Mit: \dot{m}_{KM} = Massenstrom Kältemittel

h_1, h_2 = Enthalpien des Kältemittels bei den Zuständen 1 und 2 (s. Abbildung 27)

Der induzierte Wirkungsgrad η_{ind} stellt den theoretischen Leistungsbedarf mit der induzierten Verdichtungsleistung ins Verhältnis.

$$\eta_{ind} = \frac{P_{th}}{P_{ind}} \quad (4.12)$$

Die reale (aufgenommene elektrische) Verdichterleistung ergibt sich mit:

$$P_{el} = \frac{P_{th}}{\eta_{ind} \cdot \eta_{mech} \cdot \eta_{el}} \quad (4.13)$$

Mit: η_{mech} = mechanischer Wirkungsgrad des Verdichters

η_{el} = elektrischer Wirkungsgrad des Verdichters

Nach Großer [5] errechnet sich der induzierte Wirkungsgrad auch mit:

$$\eta_{ind} = \lambda \cdot \frac{\pi^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1}{(1 + \varphi_{schad}) \cdot 0,95 \cdot \left[\left(\frac{1,05}{0,95} \cdot \pi \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] + \varphi_{schad} \cdot 1,05 \cdot \pi \cdot \left[\left(\frac{0,95}{1,05} \cdot \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right]} \quad (4.14)$$

mit: λ = Liefergrad des Kompressors = $\frac{\dot{V}_{Real}}{\dot{V}_{th}}$

\dot{V}_{Real} = realer Kältemittelvolumenstrom durch den Kompressor

\dot{V}_{th} = theoretisch ermittelter Kältemittelvolumenstrom durch den Kompressor

κ = Polytropenexponent der Kompression

π = Druckverhältnis von Kondensations- und Verdampfungsdruck

4.3.2 Energetische Betrachtung der Kältebereitstellung einer Kaskadenkälteanlage

Um die bei dem beschriebenen Projekt verwendete Kaskadenkälteanlage berechnen zu können muss Formel 4.7 erweitert werden [62]:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_0}{\sum_{j=1}^2 P_{Verd.j}} \quad (4.15)$$

mit: \dot{Q}_0 = Kälteleistung

$P_{Verd.j}$ = Leistungsaufnahme der Kompressoren

4.4 Kältemittel für den Einsatz in CO₂-Gewinnungsanlagen

4.4.1 Anforderungen an Kältemittel bei der CO₂-Gewinnung

4.4.1.1 Umweltverträglichkeit

Vor dem Hintergrund der aktuellen Klimadiskussion wurden die verschiedenen Kältemittel auch hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit untersucht. Im Falle einer Leckage und des Austretens von Kältemittel in die Atmosphäre würde es bei einem hohen Treibhauspotential (GWP) zu einer Verstärkung des anthropogenen Treibhauseffektes kommen. Das Ozonzerstörungspotential (ODP) wird in heutigen Betrachtungen nicht mehr berücksichtigt, da nach dem Verbot von chlorhaltigen Kältemitteln in Neuanlagen keine Ozon abbauenden Kältemittel mehr eingesetzt werden dürfen. Einige der nach EN 378-1: 2000 zugelassenen Kältemittel sind in Tabelle 10 aufgelistet. Bedingt durch die hohen GWP-Werte wurden die aufgeführten synthetischen Kältemittel trotz der technischen Eignung für das Projekt außer Betracht gelassen.

Tabelle 10: Ausgewählte Kältemittel mit Zulassung nach EN 378-1: 2000 [47, 61]

Kältemittel	Formel	ODP (R11 = 1)	GWP (CO ₂ =1)
R11	CCl ₃ F	1	4000
R134a	CF ₃ CH ₂ F	0	1610
R404a	Mischung von R125/R143a/R134a	0	3800
R407a	Mischung von R32/R125/134a	0	1900
R507	Mischung von R134a/R125	0	3800

Wegen der Fokussierung auf natürliche Kältemittel wurden die in Tabelle 11 dargestellten Alternativen für den Einsatz der CO₂-Verflüssigung untersucht.

Tabelle 11: Natürliche Kältemittel für den Einsatz im Tiefkühlbereich [47, 61]

Kältemittel	Formel	Name	ODP (R11 = 1)	GWP (CO ₂ =1)
R170	CH ₃ CH ₃	Ethan	0	3
R290	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propan	0	3
R717	NH ₃	Ammoniak	0	0
R718	H ₂ O	Wasser	0	0
R744	CO ₂	Kohlendioxid	0	1

Stoffe wie Propan (R290) und Ethan (R170) aufgrund der Explosionsgefahr bald außer Betracht gelassen. Durch das geplante Temperaturniveau von bis zu -52 °C kam auch Wasser nicht in Frage, sondern nur noch CO₂ (R744) und NH₃(R717).

Die wichtigsten Eigenschaften verschiedener Kältemittel, die grundsätzlich für den Einsatz in der CO₂-Gewinnungsanlage in Frage kommen, sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Die wichtigsten Eigenschaften von CO₂ und NH₃ als Kältemittel [5]

	R744 (CO ₂)	R717 (NH ₃)
Natürlicher Stoff	Ja	Ja
Brennbar	Nein	Ja
Giftig	Nein	Ja
Molare Masse [kg/kmol]	44,01	17,03
Normalsiedetemperatur bei 1,013 bar [°C]	-78,9	-33,3
Kritische Temperatur [°C]	31,0	132,4
Kritischer Druck [bar]	73,8	113,5
Sättigungsdruck bei 0 °C [bar]	34,9	4,3
Spezifische Verdampfungsenthalpie bei 0 °C [kJ/kg]	230,9	1262,0

4.4.1.2 Volumetrische Kälteleistung von Kältemitteln

Die volumetrische Kälteleistung ist eine der wichtigsten Kenngrößen eines Kältemittels. Sie beschreibt die „Kälte“, die je Kubikmeter Kältemittel erzeugt werden kann [63].

$$q_0 = p_1 \frac{A \cdot 10^4 \left(\frac{p_1}{p_0} \right) \cdot \left[\ln \left(\frac{p_1}{p_0} \right) - \frac{x}{x-1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right]}{\frac{p_1}{p_0} - \frac{T}{T_0}} \quad (4.16)$$

mit: q_0 = volumetrische Kälteleistung

A = spezifische Stoffkonstante (z.B. für NH_3 : $A=0,6302$)

p_0 = Druck vor Verdichtung

p_1 = Druck nach Verdichtung

T_0 = Verdichtungstemperatur

T_1 = Kondensationstemperatur

Die volumetrische Kälteleistung variiert, wie aus Formel 4.16 ersichtlich, je nach Arbeitstemperatur.

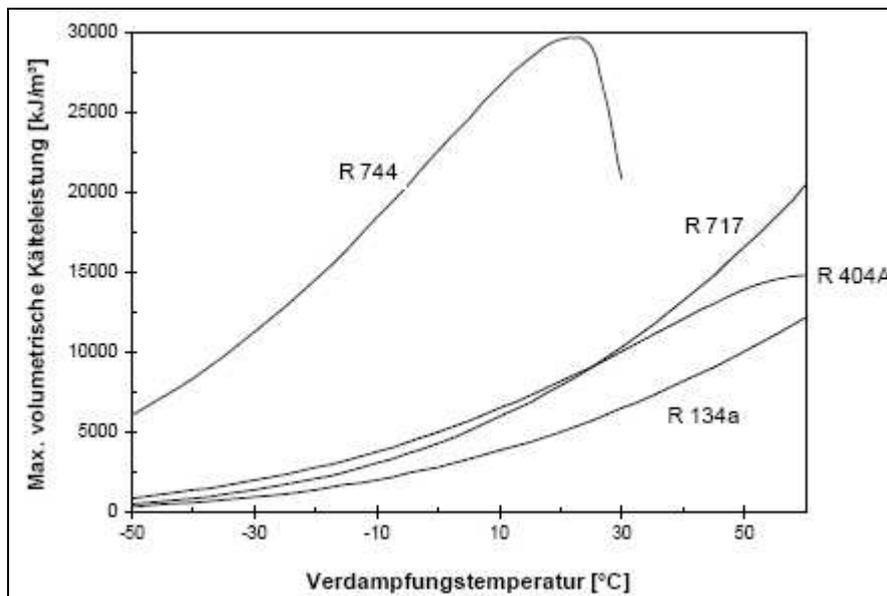


Abbildung 29: Maximale volumetrische Kälteleistung verschiedener Kältemittel in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur [5]

Grundvoraussetzung für den Einsatz eines Kältemittels im Rahmen des Projektes war daher eine möglichst hohe volumetrische Kälteleistung im Verdampfer in einem Temperaturbereich von -40 °C bis -55 °C . Mit einer NH_3 -Kälteanlage können solche Temperaturen nicht mehr erreicht werden, da ab einer Temperatur von -34 °C ein Dampfdruck von unter 1 bar vorliegt, was zu erhöhten Kosten und Problemen bei der Anlagenauslegung wegen der Gefahr des Lufttrittes in das Kältemittel führen kann. In Abbildung 29 sind die maximalen volumetrischen Kälteleistungen ausgewählter Kältemittel dargestellt.

Der große Vorteil von R744 (CO_2) ist, wie in Abbildung 29 dargestellt, die hohe volumetrische Kälteleistung. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, zeigt Abbildung 30 die relativen Änderungen der Kälteleistung von CO_2 , NH_3 und R22 in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur.

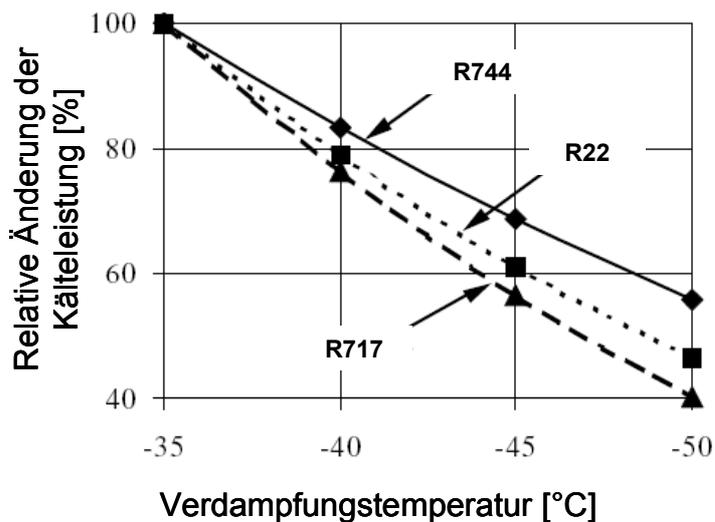


Abbildung 30: Relative Änderung der Kälteleistung verschiedener Kältemittel bezogen auf $T_0 = -35\text{ °C}$ und $T_c = -10\text{ °C}$ [43]

Ebenfalls entscheidend für den Einsatz als Kältemittel sind die bei den benötigten Temperaturen vorherrschenden Drücke. Tabelle 13 zeigt die herrschenden Drücke verschiedener Kältemittel bei den benötigten Verflüssigungstemperaturen von -40 °C bis -50 °C .

Tabelle 13: Verflüssigungsdruck verschiedener Kältemittel in Abhängigkeit von der Verflüssigungstemperatur [64]

	- 40 °C	- 45 °C	- 50 °C
R 744	10,0 bar	8,8 bar	7,9 bar
R 717	0,7 bar	0,5 bar	< 0,5 bar
R 134a	0,5 bar	< 0,5 bar	< 0,5 bar
R 404a	1,3 bar	1,1 bar	0,8 bar

Der Verflüssigungsdruck von R 744 liegt bei den benötigten Temperaturen im Gegensatz zu dem von R 717, R 134a und R 404a in einem Überdruckbereich gegenüber der Umgebung, bei dem standardisierte Komponenten verwendet werden können, was einen wirtschaftlichen Vorteil darstellt.

4.4.1.3 Einfluss von Kältemitteln auf das Leistungsverhalten von Kompressoren

Der Kompressorwirkungsgrad ist ein wichtiges Kriterium bei der Auslegung einer Kälteanlage und damit auch für die Projektplanung. Die Kälteleistung variiert dabei je nach verwendetem Kältemittel. Abbildung 31 zeigt beispielhaft die Änderung der Kälteleistung eines Schraubenverdichters mit einem Fördervolumen von 220 m³/h bei einem Einsatz verschiedener Stoffe in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur [43].

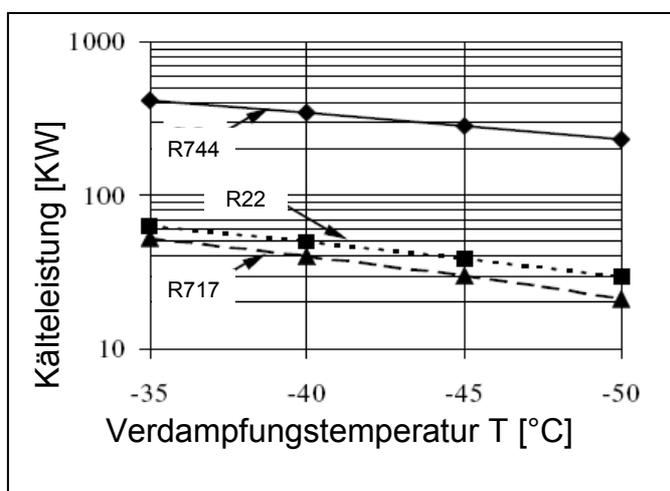


Abbildung 31: Kälteleistung eines Verdichters mit 220 m³/h Fördervolumen [43]

CO₂ stellte sich auf Grund der aufgeführten Eigenschaften als bestes der Kältemittel für den Einsatz in der Tieftemperaturstufe heraus. In der Hochtemperaturstufe der Kaskadenanlage kommt standardmäßig seitens der Brauerei NH₃ (R717) zum Einsatz. Die Eigenschaften der beiden Kältemittel werden daher eingehender beleuchtet.

4.4.2 Eigenschaften der eingesetzten Kältemittel NH₃ und CO₂

4.4.2.1 Kältemitteleigenschaften von Ammoniak

In der Zentralkälteanlage der Brauerei und damit der Hochtemperaturstufe der Kaskadenkälteanlage wird NH₃ als Kältemittel eingesetzt. Erstmals kam es 1873 in einer Kompressionskältemaschine von Boyle und Linde zum Einsatz [47].

NH₃ (R717) fand aufgrund seiner herausragenden kältetechnischen Eigenschaften auch nach der Markteinführung der Sicherheitskältemittel (wie R12 und R22) Anfang der 30er Jahre weiterhin Verwendung. Ammoniak hat jedoch große Nachteile. Es ist brennbar und ab bestimmten Konzentrationen in der Atemluft toxisch [62].

4.4.2.2 Kältemitteleigenschaften von CO₂

Vor der Einführung der Sicherheitskältemittel in den 1930er Jahren war CO₂ neben NH₃ das Standardkältemittel [65]. CO₂ ist preisgünstig, nicht brennbar, thermisch äußerst stabil, nur in hohen Konzentrationen in der Atemluft gesundheitsschädlich und in großen Mengen verfügbar. Die Anlagen mit CO₂ erreichen wegen der hohen volumetrischen Kälteleistung (s. Abbildung 29) und Dichte eine große Kompaktheit (Verdichter, Leitungsquerschnitte).

Nachteilig sind die auftretenden relativ hohen Stillstands- und Betriebsdrücke (z.B. ca. 45 bar bei 10 °C). Durch geeignete Maßnahmen wie Ausgleichsbehälter, Druckhaltungsanlagen oder Abblasventile ist der Stillstandsdruck gut zu beherrschen. Alle Bauteile, die während des Betriebes mit Druck beaufschlagt werden (Verdichter, Gaskühler, Hochdruckdrossel), müssen entsprechend ausgelegt sein.

Daher wird CO₂ bisher in Kaskadensystemen (R404A/R744, R290/R744, R717/R744) nur in der Tieftemperaturstufe eingesetzt, da dort der CO₂-Gasdruck den maximal zulässigen Druck der Kälteanlage nicht überschreitet.

4.5 Einbindungsmöglichkeiten für Kälteanlagen in den Brauereibetrieb

Die bei der Verflüssigung des CO₂ frei werdende Wärme wird bei einer Kaskadenschaltung über eine weitere Kälteanlage abgeführt. Prinzipiell kann diese Kälteanlage entweder als eigenständige Anlage oder in Verbindung mit der Zentralkälteanlage der Brauerei installiert werden.

4.5.1 Betrieb der Kälteanlage für die CO₂-Verflüssigung

4.5.1.1 Betrieb als einstufige Kälteanlage

Eine einstufige Kälteanlage funktioniert nach dem grundlegenden Prinzip einer Kältemaschine (s. Kapitel 4.2). Durch die Verdichtung in nur einem Schritt ist das maximale Druckverhältnis zwischen Eingangsdruck p und Enddruck p_0

$$\pi = p / p_0 \quad (4.17)$$

stark begrenzt. Aufgrund des großen Temperaturhubs zwischen der Verdampfungs- und der Kondensationstemperatur in Tiefkühlanlagen wird bei einer einstufigen Verdichtung mit Kältemitteln, die einen großen Isentropenexponent κ (Ammoniak, Kohlendioxid) aufweisen, eine sehr hohe Verdichtungsendtemperatur erreicht, was unter anderem zu einem Abreißen des Schmierfilms führen kann [61]. Weiterhin ist die thermische Belastung der Verdichter (Ventile, Kolben, Kolbenringe) größer, was zu Einbußen in der Lebensdauer führt. Zur thermisch höheren Belastung kommt hinzu, dass die Verdichter ein höheres Druckverhältnis π überwinden müssen. Daher wird auch die mechanische Belastung des gesamten Kurbeltriebs größer, was ebenfalls negativen Einfluss auf die Lebensdauer hat. Weiterhin hat ein steigendes Druckverhältnis einen schlechteren Liefergrad λ zur Folge. Der Verdichter muss demnach bei großen Druckverhältnissen mit einer höheren Drehzahl betrieben

werden, um effektiv den gleichen Volumenstrom aus dem Verdampfer anzusaugen. Hieraus folgt ein Mehrbedarf an Energie zum Betrieb der einstufigen Anlage. Für die geplante Anwendung ist daher ein einstufiger Betrieb nicht sinnvoll.

4.5.1.2 Einbindung einer Kälteanlage in eine Kaskadenkälteanlage

Bei einem hohen Temperaturhub zwischen dem zu kühlenden Gut und dem Kühlmedium findet oftmals eine Kaskadenkälteanlage Verwendung. Dabei sind die beiden Temperaturstufen in vollständig getrennten Kälteanlagen realisiert, die über einen Wärmeübertrager verbunden sind. Die Hochtemperaturstufe ist unabhängig vom Betrieb der Tieftemperaturstufe, die nur bei Bedarf zugeschaltet wird. So kann der Energieverbrauch gesenkt werden. Abbildung 32 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Anlage. Somit ist die Möglichkeit gegeben, zwei unterschiedliche Kältemittel mit günstigen thermophysikalischen Eigenschaften in verschiedenen Temperaturbereichen einzusetzen. Zur Abfuhr der Kondensationswärme der Niedertemperaturstufe im Wärmeübertrager stellt sich je nach Güte der Wärmeübertragung eine Temperaturdifferenz $\Delta T_{WÜ}$ zwischen der Verdampfungstemperatur der Hochtemperaturstufe und der Kondensationstemperatur der Niedertemperaturstufe ein. Diese Temperaturdifferenz ist ein wichtiger Faktor für die energetische Effizienz der Kälteanlage. Bei sehr gut ausgeführten Anlagen und optimalen Betriebsbedingungen (Massenstromverhältnisse, optimales Temperaturniveau) können mittlere Temperaturdifferenzen von 3 K erzielt werden [47, 66].

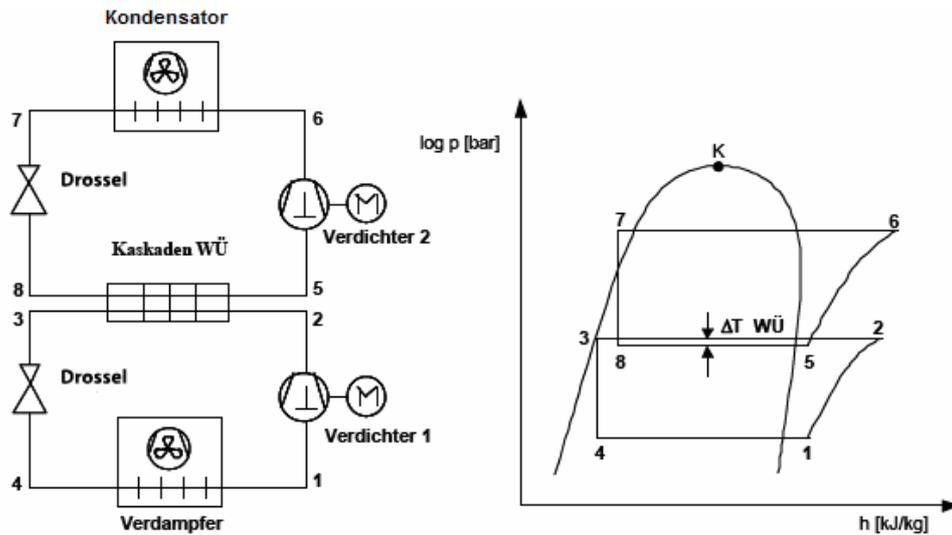


Abbildung 32: Aufbau und Vergleichsprozess einer Kaskadenkälteanlage [61]

Diese in Abbildung 32 dargestellte Schaltung eignet sich für den Einsatz zur Verflüssigung des Gärungs- CO_2 , da sich durch die Trennung der Kältemittelkreisläufe eine Möglichkeit bietet, den Temperaturhub unter möglichst geringem Energieaufwand zu realisieren. Für den Einsatz in der Tieftemperaturstufe bietet sich CO_2 als Kältemittel aufgrund des Druckniveaus und der hohen volumetrischen Kälteleistung (s. Kapitel 4.4.2.2).

5 Thermodynamische Grundlagen des neu entwickelten Verfahrens zur CO₂-Gewinnung

Die Reinigung des verflüssigten CO₂ durch die Abtrennung der Permanentgase O₂ und N₂ ist das zentrale Problem der Gewinnung von Gärungs-CO₂ und der Hauptunterschied des im Rahmen der Arbeit neu entwickelten Verfahrens zu den aktuell üblichen Verfahren. Grundlegende Berechnungen des Verhaltens des ternären Gemisches O₂ + N₂ + CO₂ wurden zu Beginn des Projektes durchgeführt und bilden die theoretische Grundlage der vorliegenden Arbeit.

Eine erste Trennung des Gemisches aufgrund der Phasenänderung geschieht bereits im Verflüssiger. Dort wird das einströmende, gereinigte Gasgemisch aus CO₂ und den nicht kondensierten Gasen O₂ und N₂ durch die Verflüssigung des CO₂ bereits grundgereinigt. Trennverfahren wie die Verflüssigung arbeiten nach dem Gleichgewichtsprinzip. Es stellt sich zwischen den Phasen auch bei realen Prozessen nahezu der Gleichgewichtszustand ein. Das Gleichgewicht ist in jedem Zustand von der Temperatur, dem absoluten Druck und den Partialdrücken der Gase abhängig. Berechnungen und experimentelle Daten zum Verhalten des ternären Gemisches N₂ + O₂ + CO₂ liegen kaum vor. Speziell in dem betrachteten Bereich von - 30 °C bis - 52 °C und 10 bis 20 bar bei einem Gemisch mit einer CO₂-Reinheit > 99,99 % gibt es in der Literatur keine experimentellen Daten. Ausreichend untersucht wurde das Verhalten der Permanentgase in binären Gemischen untereinander und mit CO₂ [67-70]. Die Ergebnisse für die Löslichkeiten in Abhängigkeit des Drucks bei einer konstanten Temperatur von - 40,3 °C sind beispielshalber in Abbildung 33 dargestellt. Die mit sinkender Temperatur abnehmenden Löslichkeiten sind dabei klar erkennbar, auch wenn es sich bei den dargestellten Daten um Drücke handelt, die oberhalb der in der CO₂-Gewinnungsanlage vorherrschenden Drücke liegen.

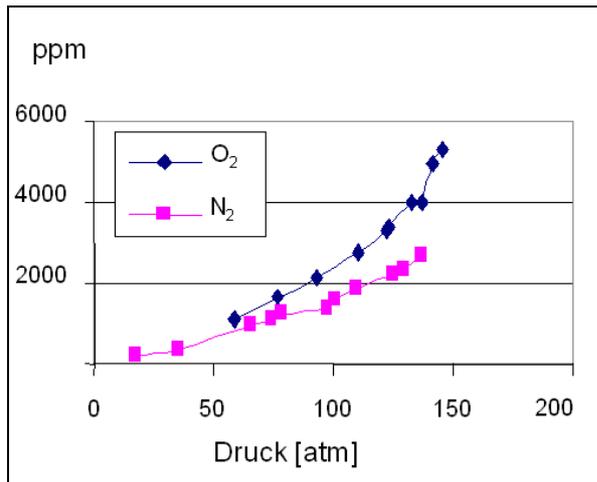


Abbildung 33: Löslichkeiten von O₂ und N₂ im binären Gemisch mit CO₂ bei – 40 °C [67]

Auch im ternären Gemisch mit N₂ und CO₂ sinkt die Löslichkeit von O₂ mit abnehmender Temperatur (s. Abbildung 34).

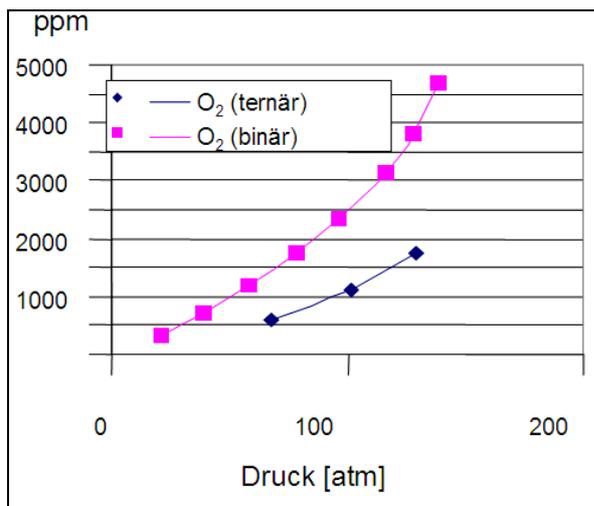


Abbildung 34: Löslichkeit von O₂ im binären Gemisch mit CO₂ und im ternären Gemisch mit CO₂ und N₂ in Abhängigkeit vom Druck [67]

Basierend auf den oben gezeigten Untersuchungen beschäftigte sich Angelika Großer [5] theoretisch mit dem Phasenverhalten der Gase bei der CO₂-Gewinnung.

Die Berechnungen führte sie dabei auf Grundlage der Peng-Robinson-Zustandsgleichung nach der van-der-Waals-Mischungsregel durch. Ausgehend hiervon ermittelte Großer unter der Verwendung von Reinkomponenten-Kennzahlen die Gas-Flüssig-Gleichgewichte von O₂ in flüssigem CO₂ (s. Abbildung 35) [5].

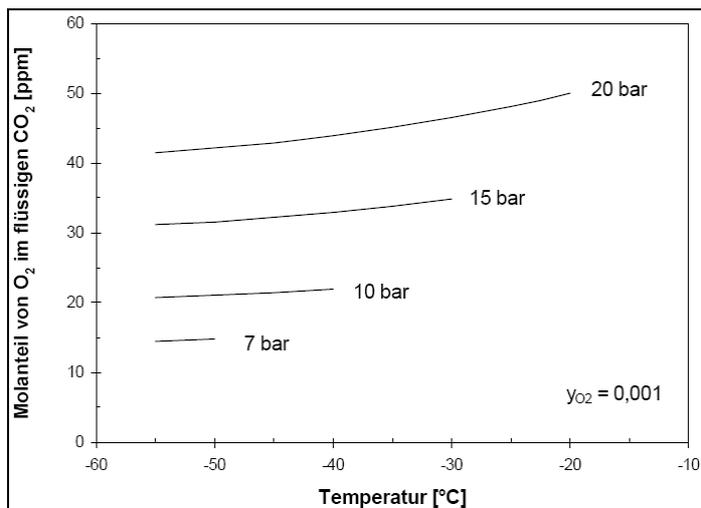


Abbildung 35: O₂-Gleichgewichtskonzentration im flüssigen CO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanten Drücken [5]

Die Berechnungen zeigen, dass bei einem konstanten Molanteil von O₂ in der Gasphase (y_{O_2}) der Molanteil in der Flüssigphase (x_{O_2}) sowohl bei sinkender Temperatur als auch bei sinkendem Druck abnimmt (s. Abbildung 36) [71].

Ähnliche Ergebnisse ergab die im Rahmen der Arbeit durchgeführte Berechnung des Gleichgewichtszustandes, die auf Basis des von Vrabec erstellten Modells des Phasengleichgewichtes der binären Mischung O₂ + CO₂ erfolgte [4].

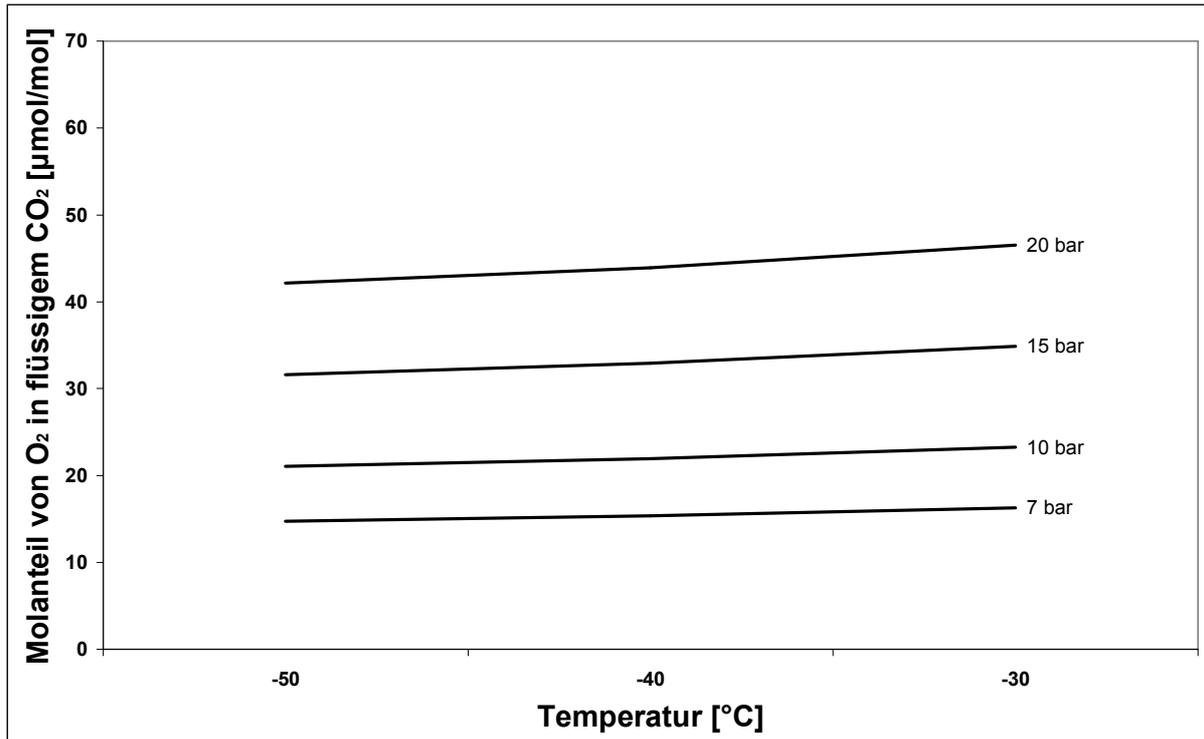


Abbildung 36: O₂-Gleichgewichtskonzentration in flüssigem CO₂ abhängig von der Temperatur

Bezogen auf die Eingangsqualität von Gärungs-CO₂ sinkt der Molanteil von O₂ in flüssigem CO₂ in Abhängigkeit von Temperatur und/oder Druck der Flüssigphase (s. Abbildung 37).

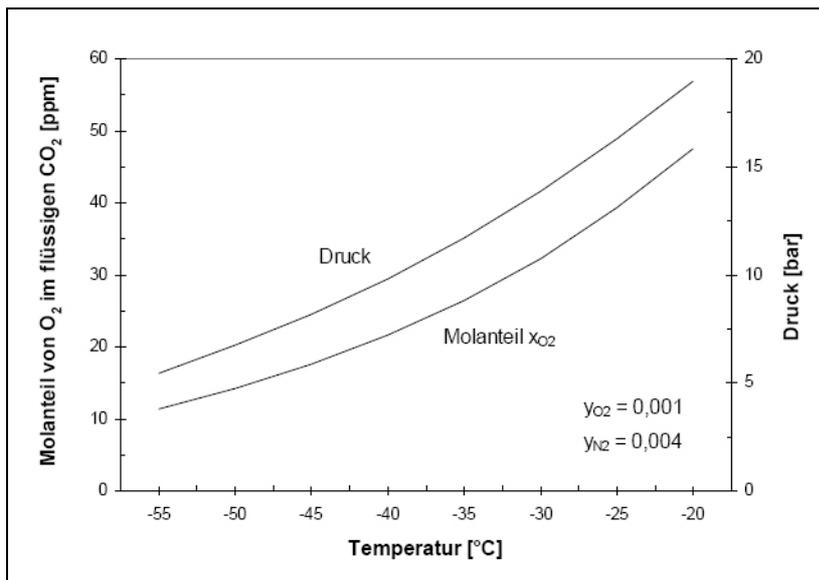


Abbildung 37: Molanteile von O₂ im flüssigen CO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Zusammensetzung der Gasphase [5]

Wie Großer weiter zeigt, kann durch das Absenken von Druck und Temperatur ein konstanter O_2 -Gehalt in der Flüssigphase trotz steigender O_2 -Konzentration in der Gasphase erreicht werden (s. Abbildung 38).

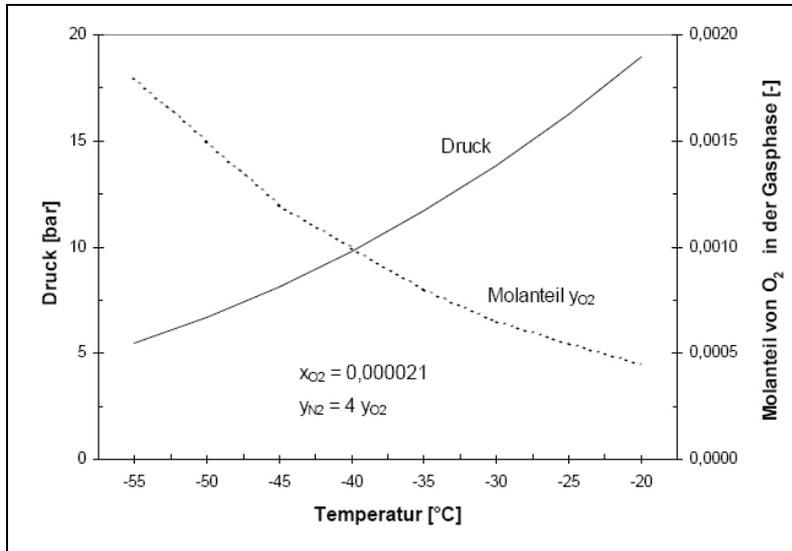


Abbildung 38: Druck in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Molanteil von O_2 in der Flüssigphase und konstantem Verhältnis der Molanteile von N_2 und O_2 in der Gasphase [5]

6 Materialien und Methoden

Zur Überwachung der im Rahmen der Arbeit neu entwickelten Anlage zur Gewinnung von Gärungs-CO₂ und um die Qualität des gewonnenen CO₂ zu untersuchen, fanden verschiedene Verfahren Verwendung. Um eine kontinuierliche Anlagenüberwachung zu realisieren wurde auf Grund der Distanz zwischen dem Lehrstuhl an der TU München in Freising und der Anlage in Flensburg die Installation einer Datenfernübertragung mittels Simatic S7[®] und ISDN-Leitung veranlasst. Um den Einfluss der verschiedenen Versuche auf die genaue Zusammensetzung des CO₂ zu ermitteln, wurde im Rahmen dieser Arbeit gemeinsam mit Härtl ein Verfahren für Probennahme und –transport entwickelt. So konnten regelmäßig vor Ort Proben genommen und im lehrstuhleigenen Labor, basierend auf dem von Härtl entwickelten Verfahren, analysiert werden [29].

6.1 Messeinrichtungen an der Anlage in Flensburg

Um die theoretischen Berechnungen von Großer [5] zu überprüfen und in die Praxis zu überführen, mussten die Einflüsse aller Prozessschritte und –parameter erfasst werden. Die hierfür notwendigen Messstellen und –einrichtungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit erarbeitet und zusätzlich zur in die durchgeführte Anlagenplanung eingebracht. Die Daten wurden in der zentralen Steuerung der Gewinnungsanlage gesammelt und vor Ort in Flensburg oder als Fernauswertung über einen Messrechner am Lehrstuhl abgerufen. Die Erfassung geschah mittels eines 4-20 mA Ausgangssignals. Eine Übersicht über alle Messpunkte und die definierten Grenzwerte, die in Freising ausgewertet werden konnten, wird in Anhang B gegeben.

Abbildung 39 und 40 zeigen die installierten Messeinrichtungen.

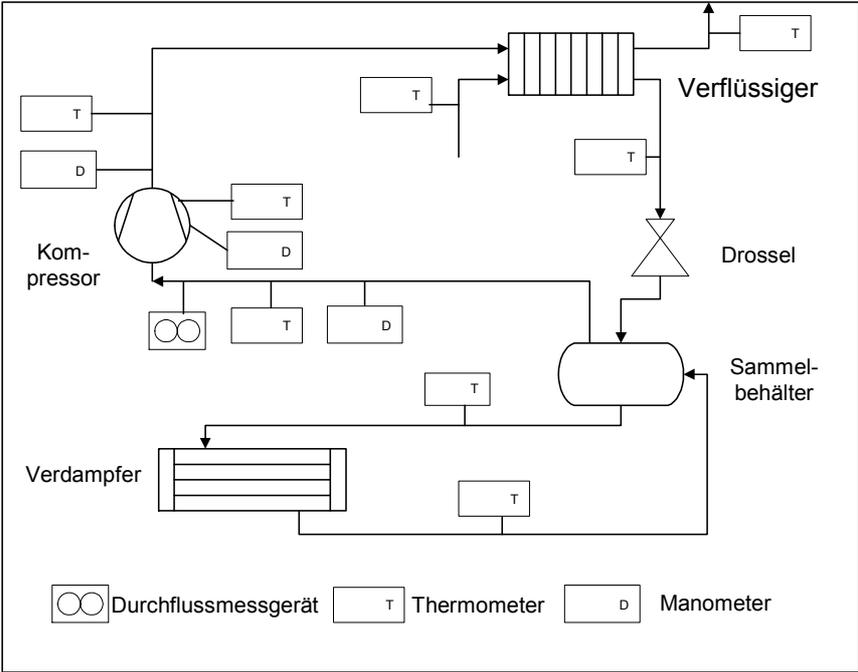


Abbildung 39: Messstellen an der Tieftemperaturstufe der CO₂-Gewinnungsanlage

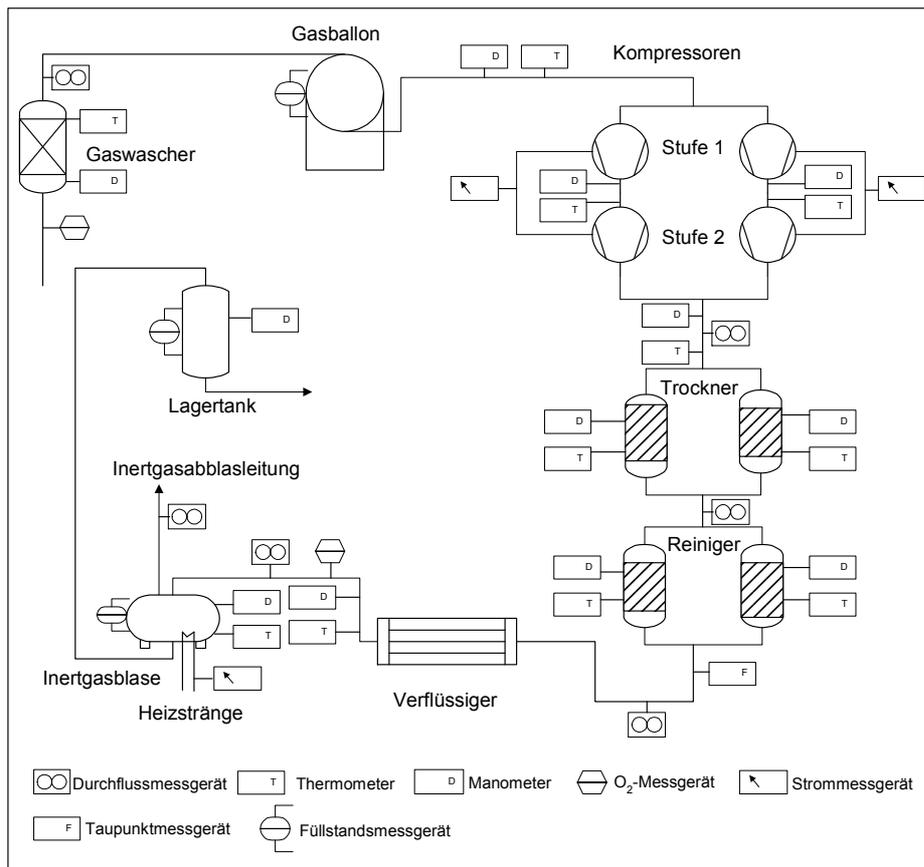


Abbildung 40: Messstellen an der CO₂-Gewinnungsanlage

Die kontinuierliche Fernabfrage aller installierten Messfühler hätte eine zu große Datenmenge erzeugt. Daher wurden die Daten nur während Versuchsphasen kontinuierlich erfasst, um die Versuchsverläufe zu dokumentieren. Zusätzlich wurden zu Vergleichszwecken während der normalen Produktionszeiten regelmäßig 24 bzw. 48 h dauernde Messungen zwischen Dienstag und Freitag, der Zeit des höchsten CO₂ – Anfalles, durchgeführt.

Dabei kamen die Messgeräte gemäß Tabelle 14 zum Einsatz.

Tabelle 14: An der Gewinnungsanlage installierte Messgeräte

Anlagenkomponent	Art d. Messgerätes	Gerät	Messbereich	Messfehler	Messverfahren
Gaswäscher	Durchfluss	Massendurchflussmessgerät	0 - 500 m ³ /h	± 1,6 % d. Messwertes	Schwebekörper
	O ₂ -Gehalt	In-Line Sensor	0 - 3000 ppm	± 1 % d. Messwertes + 6 ppb	Amperometrisch
	Temperatur	Widerstandsthermometer	0 - 60 °C	15 mK	Widerstandsmessung
	Druck	Druckmessumformer	0 - 2,5 bar	± 0,1 % d. Messbereiches	DMS
Gasballon	Füllstand	Füllstandsmessgerät	0 - 100 %	± 2 %	Kapazitive Abstandsmessung
Kompressoren	Temperatur	Widerstandsthermometer	0 - 60 °C	15 mK	Widerstandsmessung
	Temperatur	Widerstandsthermometer	0 - 200 °C	15 mK	Widerstandsmessung
	Druck	Druckmessumformer	0 - 25 bar	± 0,1 % d. Messbereiches	DMS
	Stromstärke	Strommessgerät	0 - 40 A	± 0,2 % d. Messwertes	Widerstandsmessung
Trockner	Durchfluss	Massendurchflussmessgerät	0 - 250 m ³ /h	± 1,6 % d. Messwertes	Schwebekörper
	Temperatur	Widerstandsthermometer	0 - 200 °C	15 mK	Widerstandsmessung
	Druck	Druckmessumformer	0 - 25 bar	± 0,1 % d. Messbereiches	DMS
Reiniger	Durchfluss	Massendurchflussmessgerät	0 - 250 m ³ /h	± 1,6 % d. Messwertes	Schwebekörper
	Temperatur	Widerstandsthermometer	0 - 200 °C	15 mK	Widerstandsmessung
	Druck	Druckmessumformer	0 - 25 bar	± 0,1 % d. Messbereiches	DMS
Inertgasblase	O ₂ -Gehalt	In-Line Sensor	0 - 3000 ppm	± 1 % d. Messwertes + 6 ppb	Amperometrisch
CO ₂ -Tank	Füllstand	Füllstandsmessgerät	0 - 20 m	± 0,35 % d. Messbereiches	Hydrostatischer Druck
	Druck	Druckmessumformer	0 - 25 bar	± 0,1 % d. Messbereiches	DMS
Kälteanlage	Druck	Druckmessumformer	0 - 40 bar	± 0,1 % d. Messbereiches	DMS
Verdampfer	O ₂ -Gehalt	In-Line Sensor	0 - 3000 ppm	± 1 % d. Messwertes + 6 ppb	Amperometrisch
Zwischen den Anlagen	Taupunkt	Taupunkt-Messgerät	- 90 °C - + 10 °C	± 0,5 % d. Messbereiches	Kapazitiv
	Durchfluss	Massendurchflussmessgerät	0 - 500 m ³ /h	± 1,6 % d. Messwertes	Schwebekörper

6.2 Probenahme und –transport

Proben für GC/MS-Analysen wurden kontinuierlich gezogen und in geeignete Behälter gefüllt. Vor dem CO₂-Kompressor wurde wegen des nur geringen Überdruckes eine Membranpumpe benötigt, um ausreichend Probenmaterial abfüllen zu können. Nach der Verdichtung wurden die Proben transportbehälter über einen Teflon- bzw. Edelstahlschlauch mit den Entnahmestellen verbunden. Abbildung 41 zeigt die Probenahmestellen im CO₂-Gewinnungsprozess.

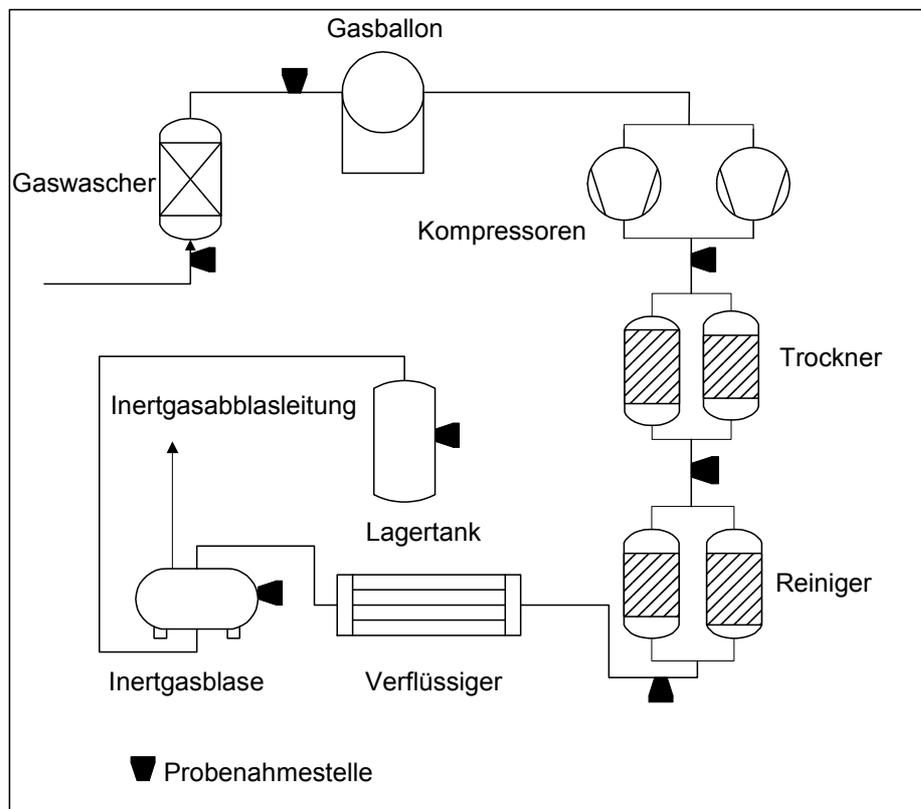


Abbildung 41: Probenahmestellen innerhalb des CO₂-Gewinnungsprozesses

Für den Proben transport kamen die von Härtel entwickelten Behälter zum Einsatz. Die Behälter mussten einen Transport im Rahmen der GefahrenGutVerordnung Straße (GGVS) ermöglichen. Sie mussten darüber hinaus inert sein, um die Proben unverfälscht in das Labor transportieren zu können [29].

Für den Transport von überdrucklosen Proben, die vor dem Kompressor entnommen wurden, kamen Tedlar Gasbeutel der SKC Inc., Pennsylvania, USA, wie in Abbildung 42 dargestellt zum Einsatz.



Abbildung 42: Beutelsystem II (SKC Tedlar Bag®) [29]

Der Beutel ist ein Aluminium-Tedlar Verbund. Die Innenbeschichtung ist aus PVF-Folie (Tedlar) gefertigt, einem Material, das gegenüber den im Gasstrom enthaltenen Stoffen inert ist und ohne Weichmacher hergestellt wird. Die Beutel können zum Sammeln von Luft mit allen gängigen Lösungsmitteln, Kohlenwasserstoffen, CKW sowie weiteren Stoffklassen verwendet werden. Laut Hersteller besitzen die Beutel einen sehr geringen Übertragungseffekt von vorherigen Proben, keinen Lagerverlust sowie keine Diffusionserscheinungen [29, 72]. Weitere Spezifikationen sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Spezifikationen des Beutelsystems II für überdrucklose Proben [29, 72]

Volumen:	10 Liter
Materialbeschaffenheit:	flexibel, nicht dehnbar
Min. Temperatur	-72 °C
Max. Temperatur:	+107 °C
Max. abs. Druck:	1,0 bar
Undurchlässigkeit:	Dämpfe, Permanentgase
Anschluss:	Fitting (kombinierter Schlauch / Ventilanschluss mit Septum)

Für Überdruckproben, die der Anlage nach der Verdichterstufe entnommen wurden, musste ein spezieller Behälter entwickelt werden, der den Transport von sowohl Druckgas als auch von Flüssiggasproben ermöglicht. Voraussetzung hierfür ist ein Behälter- und Anschlusssystem, welches gewährleistet, dass die Proben unverfälscht gefüllt, transportiert, gelagert und entleert werden. Daher ergaben sich die folgenden Hauptanforderungen an das Transportsystem:

Neben ausreichender Dichtigkeit sollten die Behälter inerte innere Flächen aufweisen, um auch über lange Zeiträume ein Anhaften der Probeninhaltsstoffe zu vermeiden. Die Anschlüsse sollten so gewählt werden, dass sowohl Befüllung als auch Entleerung des Behälters mit einem Minimum an Lufteinzug vollzogen werden kann. Darüber hinaus sollten die Behälter aus ökonomischen Gründen kostengünstig und wieder verwertbar sein. Abbildung 43 zeigt das Behältersystem für die Entnahme von CO₂-Proben im Überdruckbereich.



Abbildung 43: Behältersystem für Druck und Flüssig-CO₂ (Photo) [29]

Der Metallzylinder fasst ein Volumen von $V_z = 0,5 \text{ l}$ und wird über zwei Nadelventile verschlossen (Abbildung 44). Aus Sicherheitsgründen ist über ein T-Stück ein Manometer angebracht, um zu jeder Zeit den momentanen Druck kontrollieren zu können. Als Anschlüsse dienen ein Schnellkupplungsverschluss (rechts) sowie ein 6 mm-Klemmringgewinde (links). Die Verschraubungen wurden mit Teflonband abgedichtet. Alle Teile sind für einen Arbeitsdruck $p_a = 129 \text{ bar}$ (Berstdruck $p_b = 500 \text{ bar}$) ausgelegt.

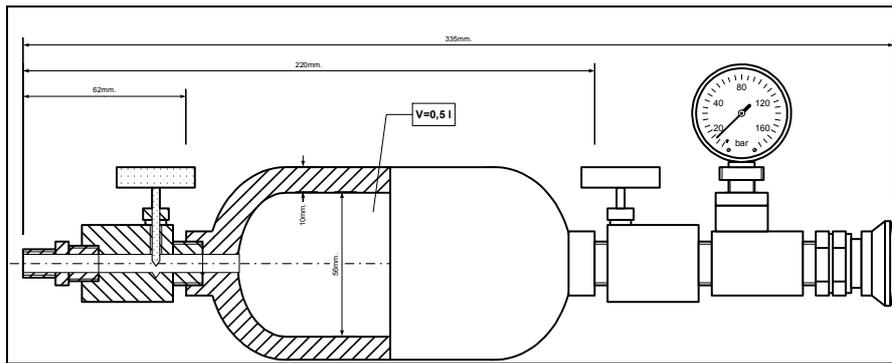


Abbildung 44: Behältersystem für Druck-CO₂ (Schnitzzeichnung) [29]

Da hauptsächlich die Reinheit des verflüssigten CO₂ von Interesse war, wurden zusätzlich die ursprünglich für den Transport von komprimiertem Gas entwickelten Behälter in Zusammenarbeit mit Härtl für den Flüssiggastransport umgebaut.

Die Analytik der Proben geschah anschließend auf Basis des von Härtl entwickelten GC/MS-Verfahrens (s. Kapitel 6.3).

Die so ermittelten Werte dienten als Grundlage für die Bewertung der Untersuchungen und die abschließende Optimierung der Anlage.

6.3 Untersuchung und Analyse von gewonnenem Gärungs-CO₂

Ausschlaggebend für das eingesetzte Gewinnungsverfahren sowie für die Auslegung und die Dimensionierung der Gewinnungsanlage ist die Reinheit des bei der Gärung freiwerdenden CO₂.

Die chemischen Verunreinigungen des Rohgases wirken sich auf die Parameter

- O₂-Gehalt im flüssigen CO₂
- Verflüssigungstemperatur
- Verflüssigungsdruck und
- Energiebedarf aus.

Eine rein quantitative Bestimmung der Eingangsreinheit des Gärungsgases geschieht durch Titration. Das CO₂ wird unbehandelt aus dem Lagertank entnommen und in eine Glasbürette geleitet. Durch Zugabe von Natronlauge wird das CO₂ in der Flüssigphase abgebunden.



Die enthaltenen Verunreinigungen bleiben in der Gasphase.

Zur genauen Bestimmung der Rahmenparameter ist eine grundlegende Analyse unerlässlich.

Die Hauptverunreinigungen von CO₂ aus der Gärung sind in Tabelle 16 zusammen mit den entsprechenden Grenzwerten im gereinigten CO₂ aufgelistet. Die Tabelle zeigt eine exemplarische Analyse von ungereinigten Gärungsgasen.

Tabelle 16: Exemplarische Rohgasanalyse von Gärungsgas [29]

Stoffe	Meßwert	Einheit	Grenzwert	Einheit	Grenzwert erfüllt?
Feuchtigkeit	10352	µmol/mol	20,0	µmol/mol	!
Permanentgase					
Sauerstoff	410,7	µmol/mol	30,0	µmol/mol	!
Stickstoff	1544,8	µmol/mol	120,0	µmol/mol	!
Ammoniak	n.n.	µmol/mol	2,5	µmol/mol	ok
Stickoxide	n.n.	µmol/mol	2,5	µmol/mol	ok
Schwefeldioxid	n.n.	µmol/mol	1,0	µmol/mol	ok
Kohlenmonoxid	n.n.	µmol/mol	0,1	µmol/mol	ok
Schwefelkomponenten					
H ₂ S	n.n.	nmol/mol	100,0	nmol/mol	ok
COS	54	nmol/mol	100,0	nmol/mol	ok
DMS	n.n.	nmol/mol	50,0	nmol/mol	ok
Organik					
Methan	n.n.	µmol/mol	1000,0	µmol/mol	ok
Ethan	n.n.	µmol/mol	200,0	µmol/mol	ok
Propan	n.n.	µmol/mol	200,0	µmol/mol	ok
i-Butan	n.n.	µmol/mol	200,0	µmol/mol	ok
n-Butan	n.n.	µmol/mol	200,0	µmol/mol	ok
Methanol	n.n.	nmol/mol	50,0	nmol/mol	ok
Ethanol	173	nmol/mol	50,0	nmol/mol	!
Butanol	n.n.	nmol/mol	100,0	nmol/mol	ok
Acetaldehyd	284	nmol/mol	10,0	nmol/mol	!
Aceton	n.n.	nmol/mol	10,0	nmol/mol	ok
Ethylacetat	n.n.	nmol/mol	20,0	nmol/mol	ok
Aromaten					
Benzol	n.n.	nmol/mol	20,0	nmol/mol	ok
Toluol	n.n.	nmol/mol	20,0	nmol/mol	ok
m-/p-Xylol	n.n.	nmol/mol	50,0	nmol/mol	ok
o-Xylol	n.n.	nmol/mol	50,0	nmol/mol	ok
Ethylbenzol	n.n.	nmol/mol	50,0	nmol/mol	ok
Summe Aromaten	n.n.	nmol/mol	200,00	nmol/mol	ok

Legende:

- (n.n.) nicht nachweisbar;
- (ok) innerhalb des Grenzwertes;
- (!) Grenzwert überschritten;

Die Analyse des Gärungsgases geschieht mittels Gaschromatograph und anschließendem Massenspektrometer (GC/MS) [29].

Chromatographie ist ein Trennverfahren, das auf Adsorption und den Lösungsverhalten zweier nicht mischbarer Phasen basiert. Die stationäre Phase mit großer Oberfläche ist ruhend angeordnet und wird von der mobilen Phase in einer Richtung durchströmt (Abbildung 45). Charakteristisch ist dabei ein häufiger Übergang der zu trennenden Komponenten zwischen den beiden Phasen. Dieser bewirkt im Vergleich zu anderen physikalischen Trennmethoden, wie z.B. Destillation oder Extraktion, eine hohe Trennleistung.

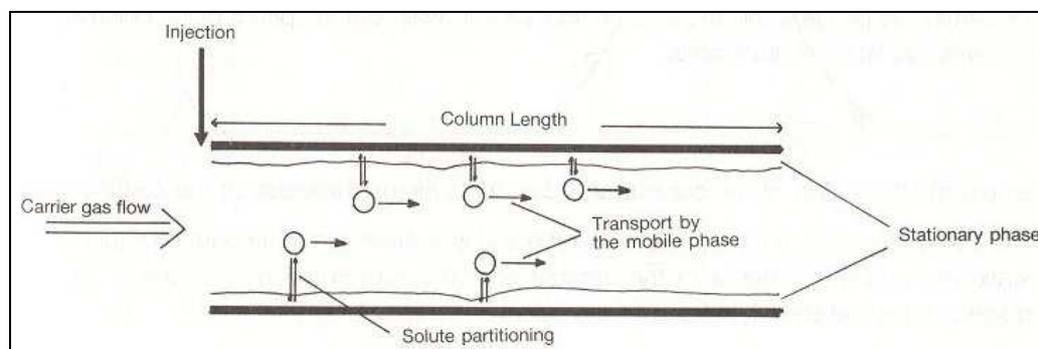


Abbildung 45: Darstellung des chromatographischen Trennprozesses [73]

Die einfachste chromatographische Auftrennung erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Siedetemperaturen der Einzelsubstanzen in dem Gemisch, wobei keine spezielle Wechselwirkung mit der stationären Phase erfolgt, sondern nur eine wiederholte Destillation und Kondensation. Komplexere Auftrennungen basieren auf einer Wechselwirkung (Ad-, Desorption) des zu analysierenden Stoffes mit der stationären Phase. So ist auch die Analyse von Gasmischungen möglich. Dabei ist es notwendig, dass die mobile Phase in den Aggregatzuständen flüssig oder gasförmig vorliegt. Der Trennvorgang geschieht durch spezifische Wechselwirkungen der Probenkomponenten mit der stationären Phase. Unterschiedliche Stoffe werden je nach Affinität zum Säulenmaterial in unterschiedlichem Maß gegen den Trägergasstrom festgehalten, wodurch sich die jeweiligen Verweilzeiten (Retentionszeiten) bis zum Verlassen der Säule ergeben. Die Komponenten des so aufgetrennten Gasmischtes lassen sich im nachgeschalteten Detektor identifizieren. Der Detektor hat die Aufgabe, die Konzentration der Substanzen in der

mobilen Phase in elektrische Signale umzusetzen, deren Flächen bzw. Amplituden mit der Konzentration der enthaltenen Substanz in Korrelation gebracht werden können [29, 74, 75].

Meist kommen als Detektoren

- Wärmeleitfähigkeitsdetektoren
- Flammenionisationsdetektoren
- flammenphotometrische Detektoren oder
- Heliumionisationsdetektoren

zum Einsatz [29].

Eine weitere Möglichkeit zur qualitativen und quantitativen Erfassung verschiedener Substanzen bietet die Massenspektrometrie, da sie durch selektive Detektion der anfallenden Atommassen neben der Quantifizierung der Probensubstanzen auch die Möglichkeit der Identifizierung unbekannter Komponenten bietet. Die Massenspektrometrie dient der analytischen Chemie bei der Aufklärung von Struktur und Zusammensetzung von Verbindungen und Gemischen.

Die zu analysierende Probe wird einer im Hochvakuum befindlichen Ionenquelle zugeführt, wo die Atome und Moleküle, aus denen die Probe besteht, ionisiert werden. In der Regel werden dabei ein oder mehrere Elektronen aus der Elektronenhülle entfernt. Die aus der zu analysierenden Substanz gebildeten freien Ionen können nun aufgrund ihrer Ladungsdifferenz mit Hilfe eines elektrostatischen Feldes beschleunigt werden. Durch den weitergehenden Einfluss elektromagnetischer Kräfte erfolgt die Trennung der Teilchen aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse. Die Massentrennung kann z. B. durch Ablenkung der Ionen in einem Magnetfeld erfolgen, wobei mehrere räumlich getrennte Bündel von Ionen jeweils einheitlicher Masse entstehen. Der abfließende Strom ist proportional zur Intensität des Ionenbündels und ermöglicht so eine hochgenaue Analyse der zu untersuchenden Substanz bzw. des Gasgemisches (s. Abbildung 46) [29, 76].

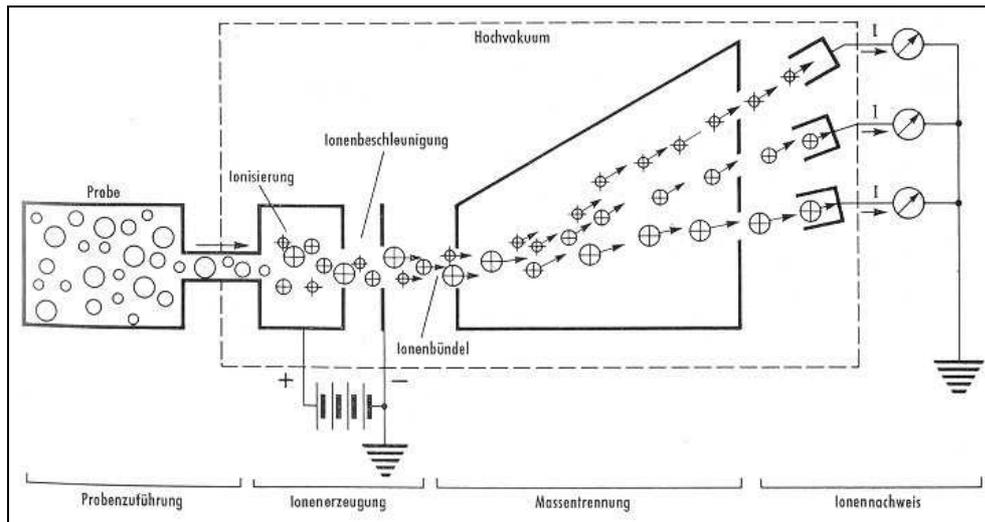


Abbildung 46: Funktionsweise der Massenspektrometrie [76]

Die Analyse komplexer Stoffmischungen benötigt die Kombination von Gaschromatograph (GC) und Massenspektrometer (MS). Das Massenspektrometer dient in diesem Falle als Detektor anstelle der oben genannten Standardvarianten. So wird eine wesentlich genauere Analyse und Quantifizierung der Zusammensetzung des Stoffes ermöglicht, da das Massenspektrometer zu jedem Zeitpunkt der Messung die jeweilige Verteilung der Einzelmassen wiedergibt.

7 CO₂-Gewinnung mit CO₂ als Kältemittel

7.1 Grundlagen des neu entwickelten Gewinnungsverfahrens

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Verfahren zur tiefkalten Verflüssigung von Gärungs-CO₂ mit CO₂ als Kältemittel basiert auf dem in Kapitel 5 beschriebenen Verhalten des ternären Gemisches N₂+O₂+CO₂. Bei konstanten Molanteilen von O₂ und N₂ in der Gasphase sinken die Löslichkeiten der beiden Permanentgase in der CO₂-Flüssigphase mit dem Absinken von Temperatur und/oder Druck. (s. Abbildung 35). Basierend auf den Berechnungen von Großer [5] und Vrabec [4] konnten im Rahmen der Arbeit bestehende Gewinnungsverfahren untersucht werden; ein neues Verfahren konnte entwickelt werden.

Bei CO₂-Gewinnungsverfahren nach dem Stand der Technik, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, wird das CO₂ bei Temperaturen zwischen – 30 °C und – 25 °C und etwa 13 - 15 bar verflüssigt [3]. Wie in Abbildung 36 dargestellt, liegt die Löslichkeit von O₂ in diesem Bereich bei 30 - 37 µmol / mol. Eine weiterführende Reinigung des Gärungs-CO₂ (z.B. durch eine Rektifikationskolonne) ist aus Qualitätsgründen und für eine Erhöhung der gewinnbaren Masse zwingend notwendig. Werden Temperatur und/oder Druck unter dieses Niveau abgesenkt, sinken die Löslichkeiten weiter. Bei einer Temperatur von - 52 °C und einem Druck von 8 bar liegt die Löslichkeit von O₂ noch bei ca. 12 µmol / mol.

Abbildung 37 zeigt, dass dieses Absinken der Löslichkeiten bei der CO₂-Gewinnung auch zu einer Erhöhung der Ausbeute genutzt werden kann und sich so quantitativ mehr CO₂ mit einer verbesserten Qualität gewinnen lässt. Je eher mit der Gewinnung begonnen wird, desto höher sind die O₂- und N₂- Anfangskonzentrationen in der Gasphase. Durch das Absenken der Verflüssigungstemperatur und des Verflüssigungsdruckes kann die zusätzliche Verunreinigung abgetrennt werden.

Somit ist ein Verfahren zur Reinigung des Gärungsgases ohne die übliche Rektifikationskolonne möglich. Während die Qualität gleich bleibt steigt die Masse an gewinnbarem CO₂. Im betrachteten Temperaturbereich ist eine Reinigung von

Gärungsgasen mit einer O_2 -Eingangskonzentration von bis zu $2000 \mu\text{mol} / \text{mol}$ möglich.

Um die aus der Flüssigphase austretenden Permanentgase im Wärmeübertrager vollständig abzutrennen, müsste die Verweildauer, im Vergleich zu den Standardverfahren, erhöht werden, was die Übertragerflächen stark vergrößern und die Kosten erhöhen würde. Daher wurde in Zusammenarbeit mit der Krones AG ein Zwischenschritt entwickelt, der nach der Verflüssigung in den Gewinnungsprozess integriert wird, um die resultierenden Kosten zu verringern. Das verflüssigte CO_2 wird in einen Tank, den so genannten Separationstank, gefördert, in dem die Permanentgase über die vergrößerte Oberfläche problemlos austreten können (s. Abbildung 47).

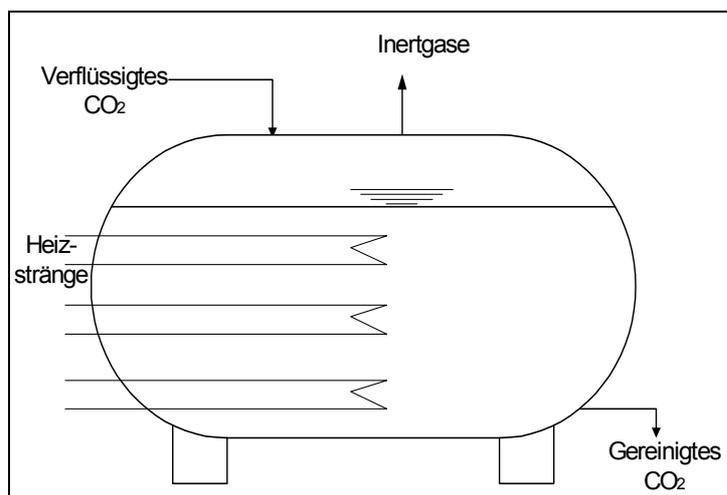


Abbildung 47: Separationstank zur Abtrennung der Permanentgase aus der CO_2 -Flüssigphase

In den Separationstank wurden Heizstränge installiert, ursprünglich, um ein Einfrieren des Tanks zu verhindern und die Unterkühlung des CO_2 aufzuheben. Im Verlauf der Versuche dieser Arbeit wurde erkannt, dass durch die Heizstränge ein zusätzlicher Reinigungseffekt eintritt (s. Abbildung 47).

7.2 Planung der Anlage zur tiefkalten Verflüssigung von CO₂

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Versuchsanlage für das oben beschriebene Gewinnungsverfahren entwickelt und bei der Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co. KG in Flensburg installiert.

Um die neue Gewinnungsanlage an die vorherrschende CO₂-Qualität anzupassen, wurde zu Beginn der Arbeit eine Analyse des Gärungsgases hinsichtlich Qualität und Menge durchgeführt.

Die Qualität ist wichtig für die Abfolge der Trocknungs- und Reinigungseinheiten. Da Aktivkohle und Silicagele verschiedene starke Affinitäten zu den Verunreinigungen des CO₂ aufweisen, kann z.B. eine zu hohe Alkoholkonzentration im Trockner zu einem Verschmieren der Aktivkohle und damit zu einer Leistungsminderung führen.

Dahingehend wurde die Qualität des Gärungs-CO₂ über eine Produktionswoche hinweg ermittelt. Für die Auslegung der Anlage sind besonders die prozessbedingt stärkeren Verunreinigungen zu Beginn der Hauptgärung ausschlaggebend. Da die Proben während der ersten beiden Tage der Hauptgärung kaum Konzentrationsschwankungen aufwiesen, wurde für die Konfiguration der Anlage der Mittelwert mehrerer Proben erstellt (s. Tabelle 17).

Tabelle 17: Ergebnisse der CO₂-Qualitätsuntersuchung zur Konfiguration der neuen Anlage

Stoffe	Meßwert	Einheit	Grenzwert	Einheit	Grenzwert erfüllt?
Feuchtigkeit	2047	µmol/mol	20,0	µmol/mol	!
Permanentgase					
Sauerstoff	3038,8	µmol/mol	30,0	µmol/mol	!
Stickstoff	11431,8	µmol/mol	120,0	µmol/mol	!
Ammoniak	n.n.	µmol/mol	2,5	µmol/mol	ok
Stickoxide	n.n.	µmol/mol	2,5	µmol/mol	ok
Schwefeldioxid	n.n.	µmol/mol	1,0	µmol/mol	ok
Kohlenmonoxid	n.n.	µmol/mol	0,1	µmol/mol	ok
Schwefelkomponenten					
H ₂ S	n.n.	nmol/mol	100,0	nmol/mol	ok
COS	35	nmol/mol	100,0	nmol/mol	ok
DMS	n.n.	nmol/mol	50,0	nmol/mol	ok
Organik					
Methan	n.n.	µmol/mol	1000,0	µmol/mol	ok
Ethan	n.n.	µmol/mol	200,0	µmol/mol	ok
Propan	n.n.	µmol/mol	200,0	µmol/mol	ok
i-Butan	n.n.	µmol/mol	200,0	µmol/mol	ok
n-Butan	n.n.	µmol/mol	200,0	µmol/mol	ok
Methanol	43	nmol/mol	50,0	nmol/mol	ok
Ethanol	642613	nmol/mol	50,0	nmol/mol	!
Butanol	195	nmol/mol	100,0	nmol/mol	!
Acetaldehyd	4949	nmol/mol	10,0	nmol/mol	!
Aceton	n.n.	nmol/mol	10,0	nmol/mol	ok
Ethylacetat	2252	nmol/mol	20,0	nmol/mol	!
Aromaten					
Benzol	n.n.	nmol/mol	20,0	nmol/mol	ok
Toluol	n.n.	nmol/mol	20,0	nmol/mol	ok
m-/p-Xylol	n.n.	nmol/mol	50,0	nmol/mol	ok
o-Xylol	n.n.	nmol/mol	50,0	nmol/mol	ok
Ethylbenzol	n.n.	nmol/mol	50,0	nmol/mol	ok
Summe Aromaten	n.n.	nmol/mol	200,00	nmol/mol	ok

Legende:

- (n.n.) nicht nachweisbar;
- (ok) innerhalb des Grenzwertes;
- (!) Grenzwert überschritten;

Die Analyse ergab keine überhöhten Konzentrationen von Verunreinigungen im Vergleich zu ähnlichen Gärverfahren. Die genannten Grenzwerte beziehen sich auf die geforderte Reinheit des CO₂ nach Ende des Reinigungsverfahrens.

Die zeitgleich durchgeführte Volumenstrommessung bildete die Grundlage für die Dimensionierung der neuen Anlage. Abbildung 48 zeigt den Anfall von CO₂ aus der Gärung während der Messwoche. Dabei ist zu erkennen, dass Mittwoch bis Freitag

die Gärung ihren Höhepunkt hat, während sie über das Wochenende fast abgeschlossen ist und kaum noch CO₂ entweicht.

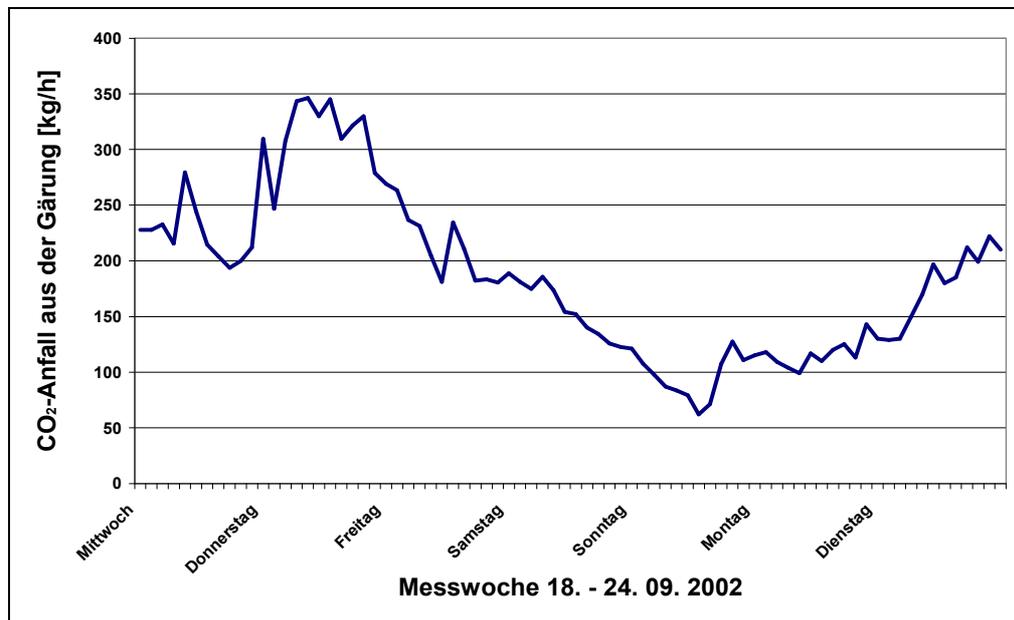


Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf des CO₂-Anfalls aus der Pils-Gärung an der Altanlage der Flensburger Brauerei

Um die zu erwartende Gesamtmenge an Gärungsgasen zu ermitteln, wurde anhand der in der Brauerei gesammelten Daten, die gesamte im Zeitraum von August 2000 bis August 2001 gewonnene CO₂-Masse monatsweise mit der produzierten Biermenge ins Verhältnis gesetzt (s. Abbildung 49)

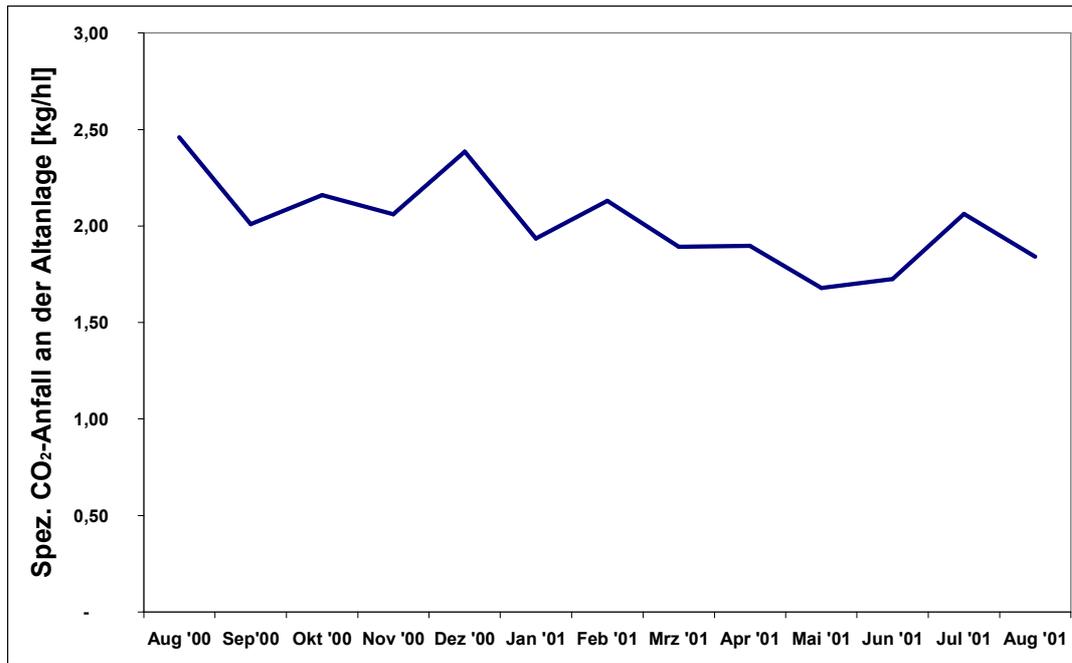


Abbildung 49: Spezifischer CO₂-Anfall an der Altanlage im Beobachtungszeitraum

Die Altanlage lieferte während dieses Zeitraumes 1,8 – 2,4 kg/hl mit einer durchschnittlichen gewinnbaren Masse von 2,1 kg/hl. Nach den Berechnungen für das neue Verfahren wurde eine gewinnbare Masse von 3,3 – 3,5 kg/hl erwartet, was einer Steigerung von ca. 50 % entspräche. Abbildung 50 zeigt den erwarteten Verlauf.

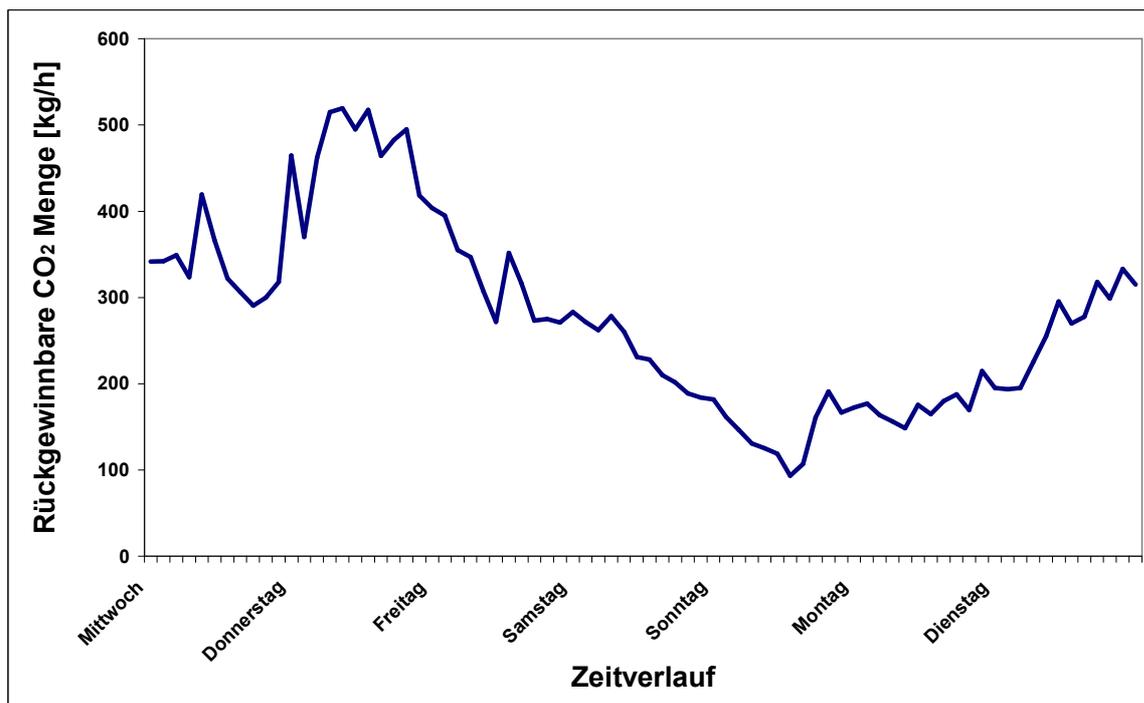


Abbildung 50: Rechnerisch ermittelter CO₂-Anfall in der Neuanlage

An typischen Donnerstagen entweichen so bis zu 520 kg/h CO₂ aus den Gärbehältern, weswegen die Anlage auf ein Maximum von 550 kg/h ausgelegt wurde.

7.3 Komponenten und Aufbau der neu installierten Anlagen

Auf Basis der beschriebenen Untersuchungen und Berechnungen wurde die neue Gewinnungsanlage wie folgt konzipiert.

7.3.1 Neu installierte Kälteanlage zur Verflüssigung des Gärungs-CO₂

Zur Verflüssigung des Gärungs-CO₂ wurde zusätzlich zu der bereits vorhandenen NH₃-Zentralkälteanlage mit Schraubenkompressor eine Niedertemperaturstufe mit CO₂ als Kältemittel installiert. Dabei handelt es sich um eine Anlage der York Deutschland GmbH, Flensburg.

Als Kältemittelkompressor wird ein Kolbenverdichter der York Deutschland GmbH mit einer Nennkälteleistung von 142 kW und einem maximalen Druckverhältnis, bei einer Verdampfungstemperatur von 233 K, p/p_0 von 3,5 verwendet und auf eine feste Druckdifferenz ($p - p_0$) von 25 bar eingestellt (s. Abbildung 51) [77]. Die Kälteanlage ist mit 180 kg R744 (UN-Nr. 1013) mit einer Reinheit von $\geq 99,5\%$ gefüllt.



Abbildung 51: Niedertemperaturstufe der Kälteanlage für die Versuchsanlage

Die für die CO₂-Verflüssigung in der Versuchsanlage benötigte Niedertemperaturstufe der Kälteanlage ist an die Zentralkälteanlage über einen Plattenwärmeübertrager mit einer Nennleistung von 120 kW gekoppelt.

Die Verflüssigung des Gärungs-CO₂ geschieht an einem Plattenwärmeübertrager mit einer Nennleistung von 80 kW (s. Abbildung 52) [77].



Abbildung 52: Wärmeübertrager zur Verflüssigung von Gärungs-CO₂ an der Versuchsanlage

7.3.2 Konzipierung der CO₂-Gewinnungsversuchsanlage

Ein Problem der Versuchsdurchführung war, dass die Zentralkälteanlage der Brauerei standardmäßig bei einer Verdampfungstemperatur von - 4 °C betrieben wird und aus nur einem Kühlkreislauf mit einem regelbaren Schraubenkompressor besteht. Die Verflüssigung der Niedertemperaturstufe musste daher direkt an diesem Hauptkreislauf anbracht werden. Bei einem Betrieb der Zentralkälteanlage bei - 10 °C über einen längeren Zeitraum und gleichzeitig geringen Kältebedarf der Produktion kommt es zu einer Eisbildung im Bier-Lagertank. Deswegen kann ein gesonderter Dauerbetrieb der Niedertemperaturstufe bei einer Verdampfungstemperatur von - 52 °C nicht realisiert werden. Die Verflüssigung des Kältemittels in der Niedertemperaturstufe erfolgt stattdessen im Normalbetrieb bei -4 °C. Durch die maximale Druckdifferenz des Kältemittelkompressors der

Niedertemperaturstufe von 25 bar wird so eine konstante Verflüssigungstemperatur des Gärungs-CO₂ von -40 °C realisiert. Die geforderte Temperatur von -52 °C konnte nur für spezielle Untersuchungen (wie z.B. zur Untersuchung des Einflusses der Verflüssigungstemperatur) eingestellt werden. Die absolute Reinigungsleistung einzelner Reinigungsschritte und Prozessparameter konnte so nur bei einzelnen Abschlussmessungen erfasst werden. Die qualitativen Einflüsse einzelner Schritte auf die O₂-Konzentration konnten aber auch bei höheren Verflüssigungstemperaturen nachgewiesen werden.

Eine weitere anlagenbedingte Begrenzung ist die untere Druckbegrenzung der CO₂-Gewinnungsanlage. Diese wird vom Hersteller mit 9 bar angegeben, um die Kompressoren nicht zu beschädigen. Ein Verflüssigungsdruck der Vergärungsgase von 9 bar entspricht einer Verflüssigungstemperatur von etwa -47 °C. Zusammen mit den Verlusten bei der Wärmeübertragung im Wärmeübertrager von 3 K ergibt sich eine Verdampfungstemperatur des Kältemittels von -50 °C, was in etwa den geplanten -52 °C entspricht.

Dadurch war ein kompletter Umbau der bestehenden Anlage nicht notwendig. In Absprache mit dem Anlagenhersteller wurden von der bereits bestehenden Anlage der Gasballon mit 27 m³ Volumen und der CO₂-Speichertank mit einer maximalen Füllmenge von 30 t übernommen. Die anderen Bestandteile wurden neu konzipiert und für eine Nennleistung von 550 kg/h ausgelegt (s. Abbildung 53 bis 55). Dabei unterscheidet sich die im Rahmen der Arbeit neu entwickelte Versuchsanlage nur in wenigen Teilen von in Kapitel 3.3 beschriebenen Anlagen.

Aus dem in Abbildung 48 dargestellten CO₂-Anfall wird ein starkes Schwanken innerhalb einer Produktionswoche ersichtlich, weswegen die Installation von zwei Kompressoren mit einer Leistung von je 275 kg/h mit zwei Leistungsstufen (Halb- und Vollast) in die Versuchsanlage notwendig war.

Um Probleme durch ein Vereisen der Gewinnungsanlage zu verhindern, wurde der Trockner so eingestellt, dass der Taupunkt konstant bei -72 °C liegt.



Abbildung 53: Versuchsanlage zur CO₂-Gewinnung mit Gaswäscher, Gasballon und Kompressoren



Abbildung 54: Trockner- und Reinigerkolonnen der Versuchsanlage

Zusätzlich wurde der im Rahmen der Arbeit neu entwickelte Separationstank, ein liegender Edelstahltank, zur Abtrennung der Permanentgase installiert (s. Abbildung 55). Über die Oberfläche der Flüssigphase entweichen dabei die Permanentgase. In den Separationstank sind drei Heizstränge mit einer Heizleistung von je 7,5 kW installiert, die einzeln betrieben werden können. Diese Heizstränge sollten ursprünglich nur ein Einfrieren des Behälters verhindern und die Unterkühlung des CO₂ aufheben. Bei einem Durchsatz von 550 kg/h wird für die reine Aufhebung der

Unterkühlung eine Leistung von 1,5 kW benötigt, was mit den installierten Heizsträngen problemlos möglich ist (s. Anhang A). Im Laufe der Untersuchungen, wurde zusätzlich ein positiver Einfluss auf die Aufreinigungsleistung entdeckt.



Abbildung 55: Separationstank der Versuchsanlage auf dem Dach der Brauerei

7.4 Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich der Reinheit des gewonnenen Gärungs-CO₂

Nach der Installation der, im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten, CO₂-Gewinnungsanlage durch die Krones AG und York Deutschland GmbH, war es ein wichtiger Teil der Arbeit alle Anlagenkomponenten auf ihre Funktionsfähigkeit und sämtliche Rahmenparameter auf ihren Einfluss auf die CO₂-Qualität zu untersuchen. Dabei wurde die Anlage in den Produktionsablauf der Brauerei integriert. So sollte nachgewiesen werden, dass die tiefkalte Verflüssigung mit CO₂ als Kältemittel zusammen mit dem Separationstank eine verbesserte Permanentgasabtrennung ermöglicht und sowohl die von Großer [5] als auch die im Rahmen der Arbeit vorab errechneten Reinheiten (s. Kap 5) erreicht werden können. Dafür wurden die Einflüsse verschiedener Komponenten und Rahmenbedingungen auf die CO₂-Reinheit analysiert.

7.4.1 Auswirkungen verschiedener Anlagenkomponenten auf die CO₂-Reinheit

7.4.1.1 Einfluss des Gaswäschers auf die CO₂-Reinheit

Der Gaswäscher dient, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, der Abreinigung der wasserlöslichen Komponenten. Abbildung 56 zeigt die Konzentrationen verschiedener wasserlöslicher Verunreinigungen vor und nach dem installierten Wäscher.

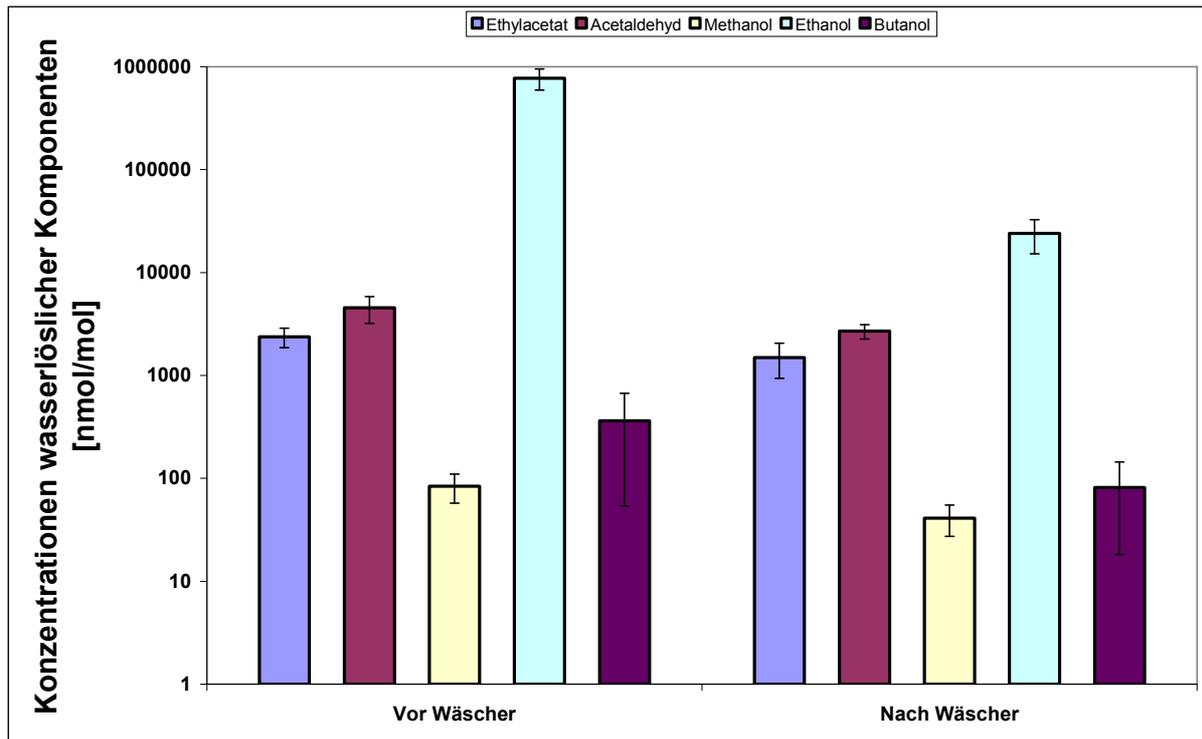


Abbildung 56: Logarithmische Darstellung der Konzentrationen von Inhaltsstoffen vor und nach dem Gaswäscher

Die Konzentrationen aller untersuchten wasserlöslichen Verunreinigungen nehmen durch den Waschprozess ab. Der für die Funktionsfähigkeit der Gewinnungsanlage wichtige Ethanolgehalt sinkt so z. B. um über 90 %. Bis auf Methanol und Butanol liegen alle Konzentrationen noch über den geforderten Grenzwerten. Durch die nächsten Prozessschritte, bei denen das im Gas enthaltene Wasser abgetrennt wird, werden die wasserlöslichen Komponenten aber weiter abgereinigt.

7.4.1.2 Einfluss der Kompressoren auf die CO₂-Reinheit

Bei der Abkühlung des verdichteten Gases werden in den Zwischen- und Endkühlern ein großer Teil des enthaltenen Wassers und damit auch die darin gelösten Komponenten über den Kondensatablauf abgetrennt. Abbildung 57 zeigt die Abnahme des Wassergehaltes.

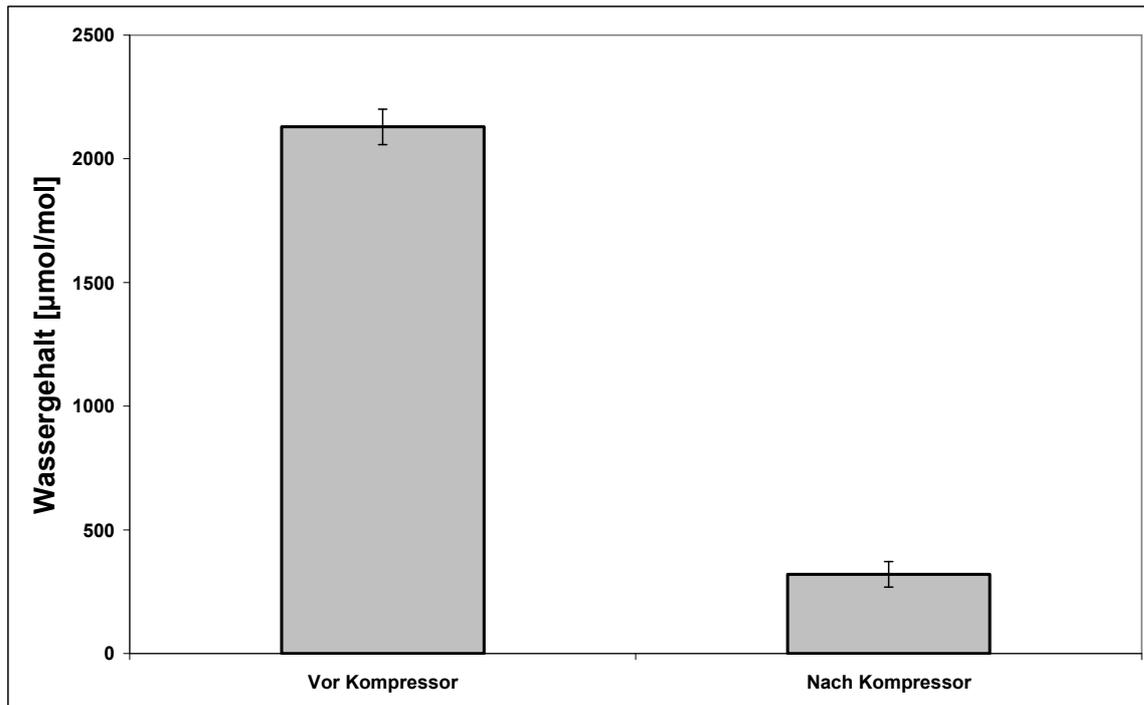


Abbildung 57: Wassergehalt des Gärungs- CO_2 vor und nach dem Kompressor

Zusammen mit dem Wasser fallen wasserlösliche Komponenten aus. Die entsprechenden Konzentrationsabnahmen sind in Abbildung 58 dargestellt.

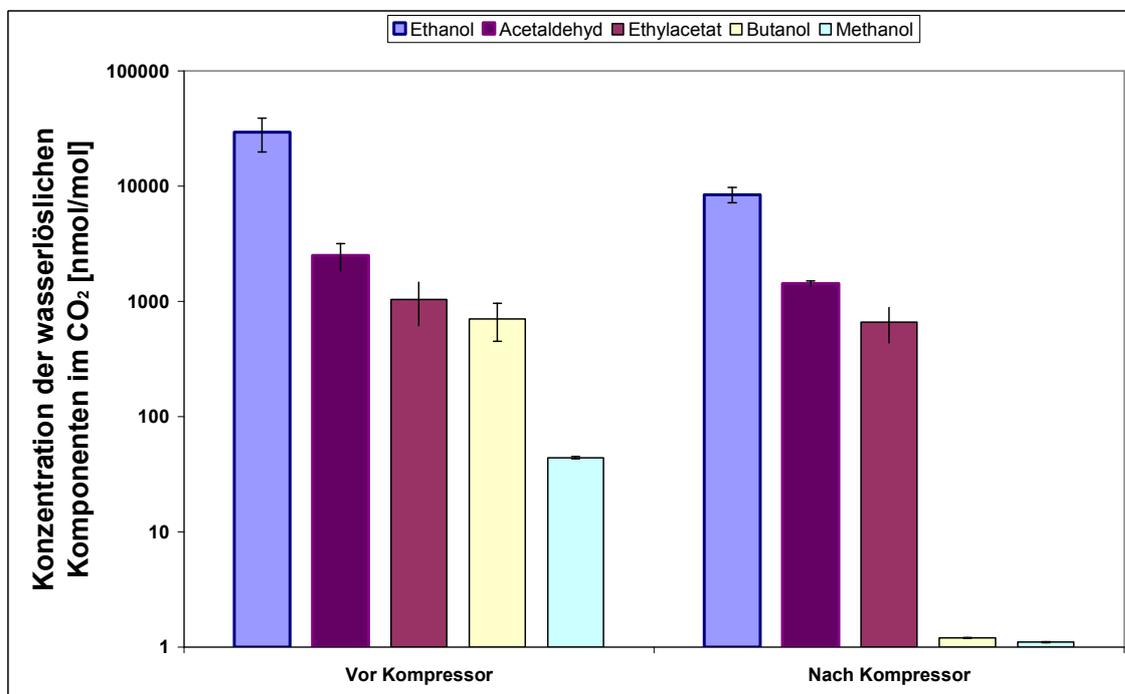


Abbildung 58: Logarithmische Darstellung der Konzentrationen wasserlöslicher Komponenten in Gärungs- CO_2 vor und nach dem Kompressor

Während Acetaldehyd und Ethylacetat kaum abgereinigt werden, sind die Alkohole Methanol und Butanol im Gärungsgas nach dem Kompressor nicht mehr nachweisbar. Problematisch für die Funktionsfähigkeit der Gewinnungsanlage ist jedoch der noch hohe Ethanolgehalt im Gärungsgas. Die hohe Affinität der im Reiniger verwendeten Aktivkohle zu Ethanol führt zu einer Verminderung der Leistungsfähigkeit der Reiniger und bedingt so häufigere Regenerationszyklen. Eine bessere Abtrennung im Wäscher würde das Problem beheben.

7.4.1.3 Einfluss des Gastrockners auf die CO₂-Reinheit

Im Gastrockner wird das noch im Gasstrom verbliebene Wasser entfernt. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen sind in Abbildung 59 dargestellt.

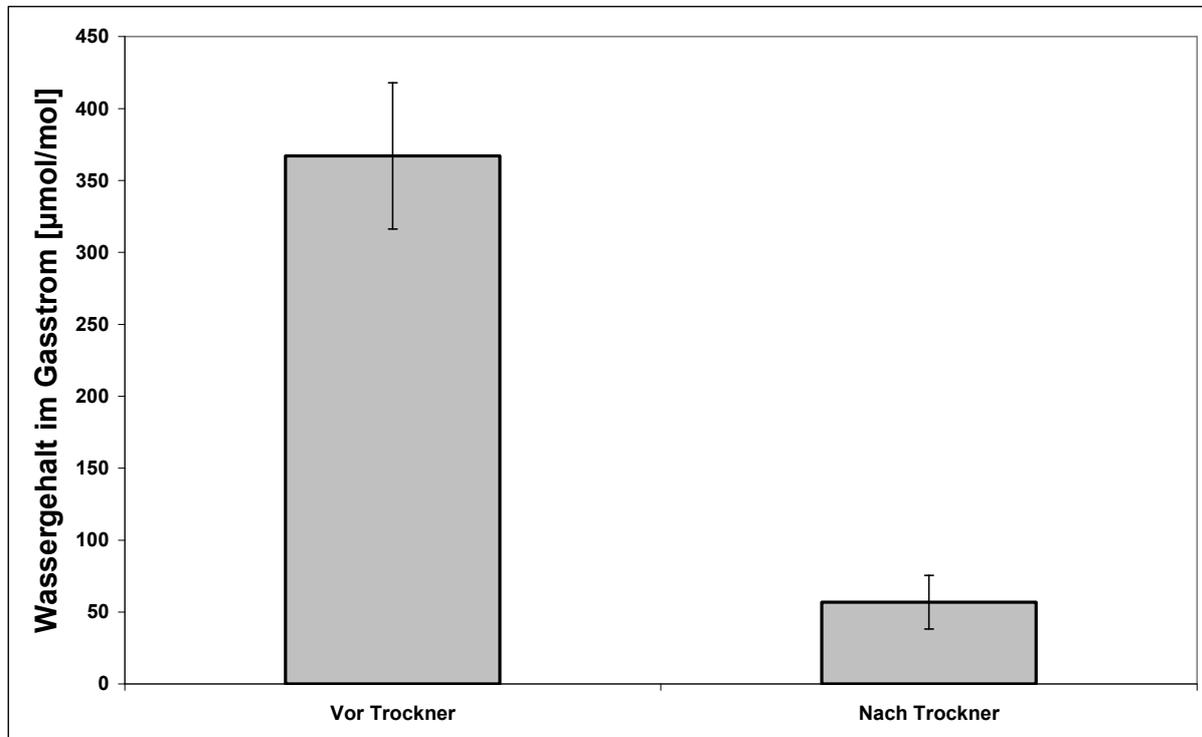


Abbildung 59: Wassergehalt des Gärungs-CO₂ vor und nach dem Trockner

Eine Abreinigung unter die geforderten 20 $\mu\text{mol} / \text{mol}$ konnte nicht erreicht werden. Im Rahmen der Untersuchungen konnten keine alternativen Trocknungsmittel getestet werden. Die hinter den Trockner- und Reinigerkolonnen installierte Taupunktmesssonde zeigte jedoch einen konstanten Wert von - 72 °C an, weshalb keine Gefahr für die Anlage bestand.

Mit dem Wasser werden, wie bereits erläutert, auch die verbliebenen wasserlöslichen Komponenten weitestgehend abgereinigt (s. Abbildung 60).

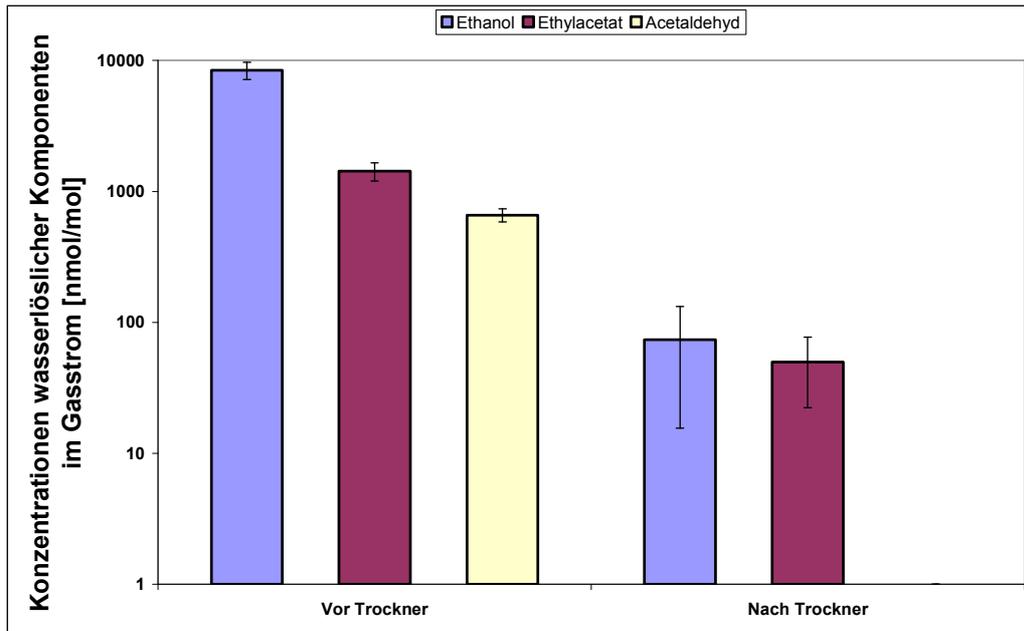


Abbildung 60: Logarithmische Darstellung der Konzentrationen wasserlöslicher Komponenten im Gärungs-CO₂ vor und nach dem Trockner

Nach dem Trockner sind die wasserlöslichen Verunreinigungen auf Konzentrationen unterhalb der Grenzwerte abgereinigt. Untersuchungen ergaben, dass im Trockner zusätzlich zu den gezeigten Verunreinigungen chemisch ähnlich reagierende Substanzen, wie z.B. DMS, ebenfalls abgereinigt werden [29] (s. Abbildung 61).

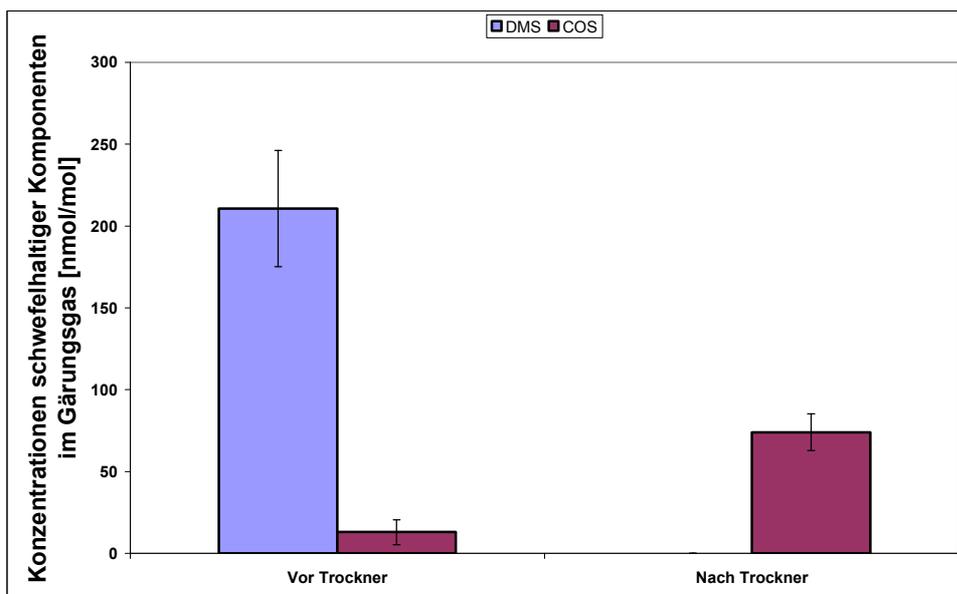


Abbildung 61: Konzentrationen schwefelhaltiger Komponenten im Gärungs-CO₂ vor und nach dem Trockner

Durch die hohe spezifische Oberfläche der Trocknungsmittel kann DMS in COS umgesetzt werden. In Abbildung 62 ist dieser Zusammenhang klar erkennbar, da der Gehalt an DMS sinkt, während der COS-Gehalt ansteigt.

7.4.1.4 Einfluss des Gasreinigers auf die CO₂-Reinheit

Die Schwefelkomponenten H₂S und DMS sind, wie oben beschrieben, bereits beim Eintritt in den Gasreiniger auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze abgereinigt. Nur COS ist noch in einer nachweisbaren Konzentration vorhanden. Die Abtrennungsleistung von COS im Reiniger ist in Abbildung 62 dargestellt.

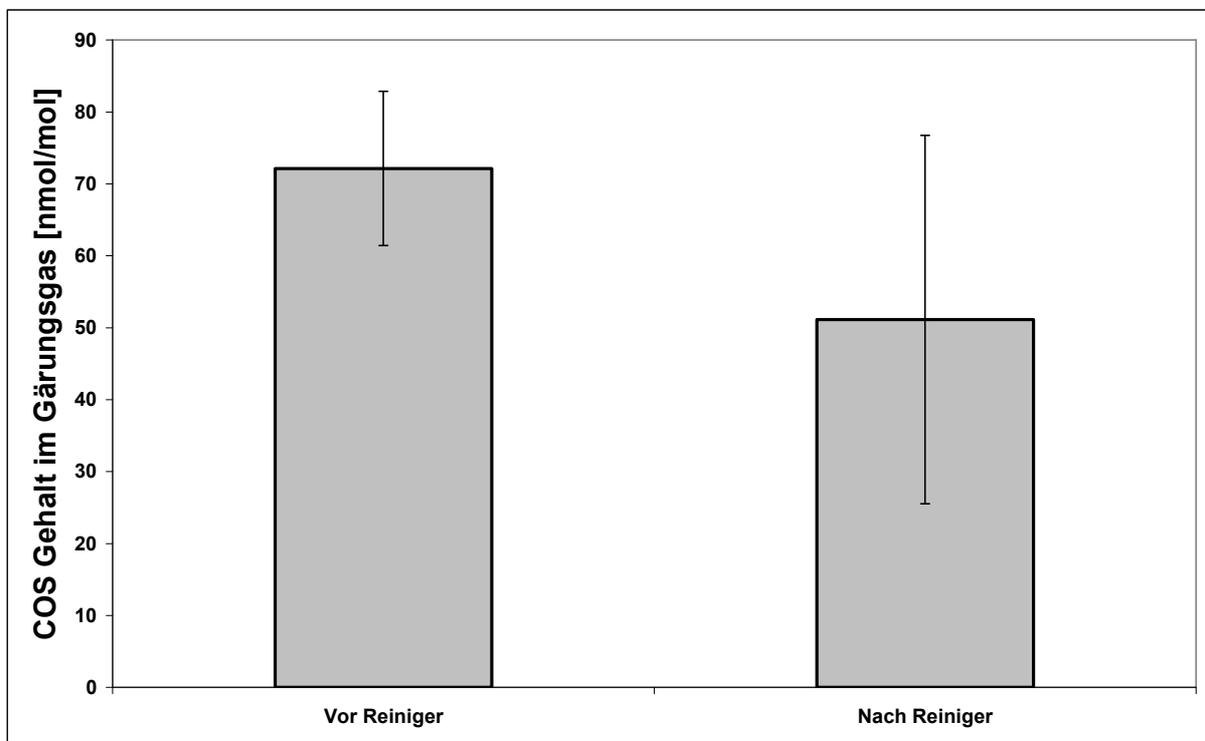


Abbildung 62: COS-Gehalt vor und nach dem Reiniger

Eine Abtrennung von COS konnte bei den Messungen nicht eindeutig festgestellt werden. Allerdings lag die Konzentration deutlich unter dem vorgegebenen Grenzwert von 100 nmol / mol. Eine Gefährdung des Produktes ist daher nicht gegeben.

7.4.2 Auswirkungen neu entwickelter Anlagenteile auf die CO₂-Reinheit

7.4.2.1 Einfluss des Verflüssigers auf die CO₂-Reinheit

Die aus dem Gärtank in die Gewinnungsanlage mitgerissenen Permanentgase werden im Verflüssiger abgetrennt (s. Abbildung 63). Die Ergebnisse zeigen die Reinigung im Verflüssiger und im Separationstank, denn aus Sicherheitsgründen konnte keine Probenahmestelle zwischen Trockner und Separationstank angebracht werden. Daher kann der Einfluss der beiden Teilschritte nur indirekt ermittelt werden.

Abbildung 63 zeigt, dass die O₂-Konzentration während des gesamten Gewinnungsprozesses konstant bleibt und erst bei der Verflüssigung abgetrennt wird.

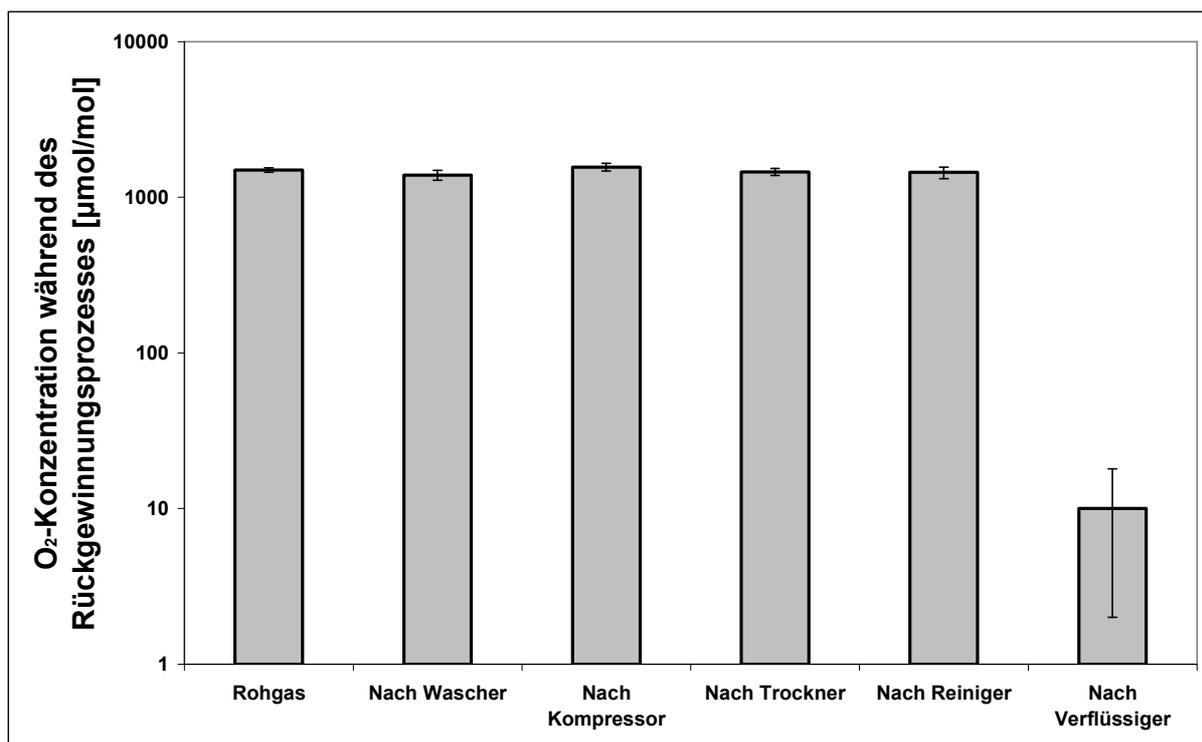


Abbildung 63: Logarithmische Darstellung der O₂-Konzentration während des Gewinnungsprozesses

Die O₂-Konzentration wird, wie weitere Untersuchungen gezeigt haben (s. Kapitel 7.4.3), durch verschiedene Prozessparameter beeinflusst (z. B. durch die Verflüssigungstemperatur oder die Startzeit der Gewinnung,). Die Reinigungsleistung des Verflüssigers kann bei einem Betrieb der Gewinnungsanlage ohne die

Separationstankheizungen indirekt nachgewiesen werden. In diesem Fall wird die Unterkühlung nicht aufgehoben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 64 dargestellt.

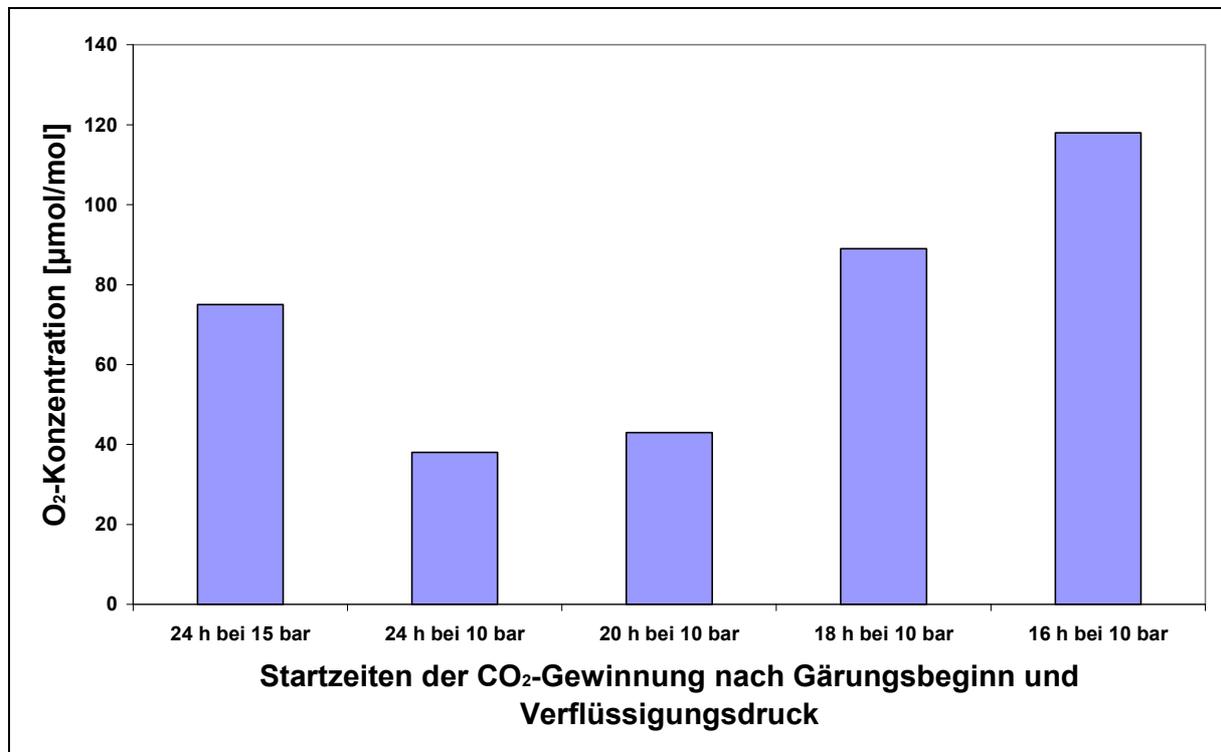


Abbildung 64: Einfluss der Verflüssigung auf die CO₂-Reinheit in Abhängigkeit der Startzeiten der CO₂-Gewinnung nach Gärungsbeginn und dem Verflüssigungsdruck

Abhängig von der Eingangskonzentration wird der enthaltene Sauerstoff bei der Verflüssigung großteils abgetrennt und liegt zwischen 38 µmol / mol (Startzeit 24 h nach Gärungsbeginn) und 118 µmol / mol (Startzeit 16 h nach Gärungsbeginn). Bei einer Verflüssigung mit 15 bar liegt die O₂-Konzentration bei 75 µmol / mol und sinkt bei einer Verflüssigung mit 10 bar auf 38 µmol / mol.

7.4.2.2 Einfluss der Separationstankheizungen auf die CO₂-Reinheit

Bei einer Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne werden, durch das im Gegenstrom strömende gasförmige CO₂ die noch in der Flüssigphase gelösten Permanentgase ausgetrieben. Trotz des bei der tiefkalten Verflüssigung fehlenden Äquivalentes sinken auch hier die O₂-Konzentrationen unter die Gleichgewichtskonzentration. Die vorliegende Arbeit zeigte, dass der Grund hierfür die installierten Heizungen im Separationstank sind. Durch die Wärmezufuhr wird die Unterkühlung des CO₂ aufgehoben, und die nicht gelösten Permanentgase ausgetrieben.

In mehreren Versuchsreihen wurde der Einfluss der Heizungen im Separationstank auf die O₂-Konzentration untersucht, indem die Versuche zuerst ohne Heizung durchgeführt wurden, anschließend die Heizungen prozessabhängig zugeschaltet wurden und zuletzt alle drei Heizstränge unter Volllast betrieben wurden. Der prozessabhängige Betrieb bedeutet, dass ein Heizstrang kontinuierlich in Betrieb ist, um ein Einfrieren des Separationstanks zu verhindern, und der zweite zugeschaltet wird, wenn die Gewinnungsanlage anläuft. Der dritte Heizstrang wird angeschaltet, sobald der zweite Kompressor der Gewinnungsanlage zugeschaltet wird, da dann die doppelte Masse an CO₂ verflüssigt wird und die Leistung der beiden ersten Heizstränge nicht mehr ausreicht.

Abhängig von der Anfangskonzentration erfolgt eine unterschiedlich starke Abtrennung der Permanentgase. Wie in Abbildung 65 zu erkennen ist, erfolgt das im Verhältnis gesehen stärkste Absinken der Konzentration bei einer Startzeit der Gewinnung 18 h bzw. 16 h nach Gärungsbeginn. Dieser verstärkte Reinigungseffekt tritt durch das „Auskochen“ der Permanentgase auf. Die Wärmezufuhr führt zu einem Verdampfen von flüssigem CO₂. Beim Austreten des CO₂ aus der Flüssigphase werden gelöste Permanentgase mit ausgetrieben, was eine Reinigung bis unter die in Kapitel 5 beschriebenen Gleichgewichtskonzentrationen bewirkt. Bei Standardbetrieb sinkt die O₂-Konzentration bei einem Startzeitpunkt von 24h nach Gärungsbeginn auf 7 µmol / mol und bei Volllastbetrieb aller drei Heizstränge auf 3 µmol / mol.

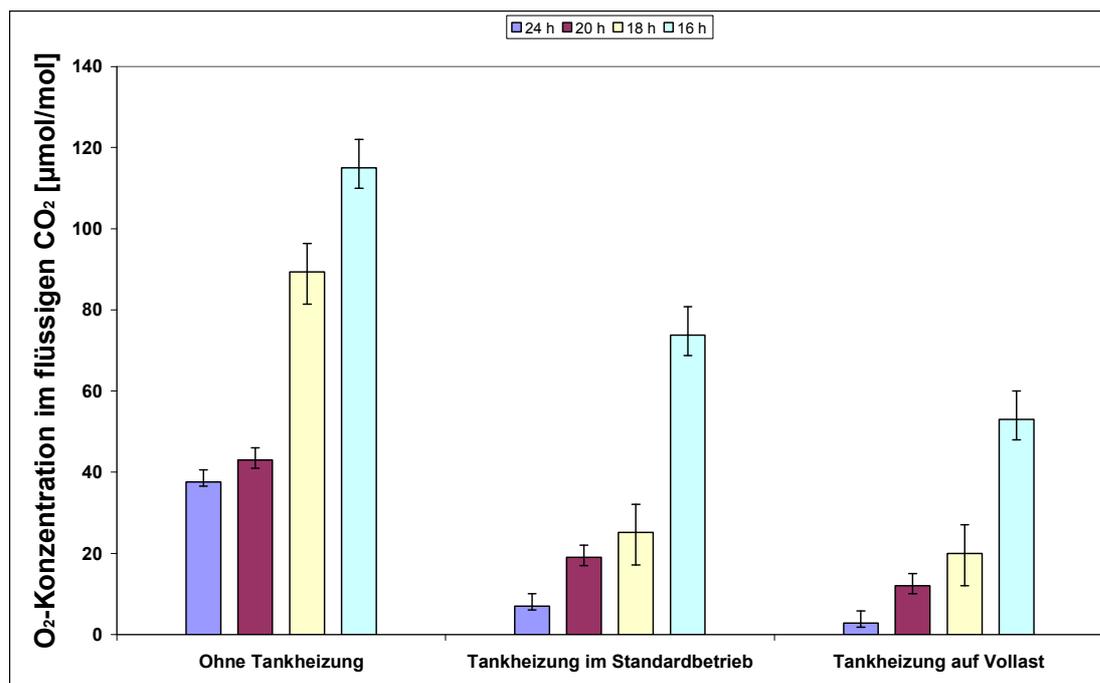


Abbildung 65: Einfluss der Steuerung der Separationstankheizungen auf die O₂-Konzentration bei verschiedenen Startzeiten der CO₂-Gewinnung nach Gärungsbeginn

Abbildung 65 zeigt, dass die O₂-Konzentration abhängig ist von der Startzeit der Gewinnung, was an der hohen O₂-Konzentration der Versuchsreihe „16 h“ bei allen Versuchen erkennbar ist. Durch die Heizung findet eine starke Abreinigung der Permanentgase statt. Signifikante Unterschiede bei der Reinigungsleistung zwischen der prozessabhängigen Steuerung und voller Heizlast lassen sich nicht feststellen. Lediglich bei einem Start der CO₂-Gewinnung 24 h oder 20 h nach Gärungsbeginn kann durch den Dauerbetrieb der Heizstränge eine Reinigung unter die Nachweisgrenze erreicht werden.

7.4.2.3 Einfluss der Permanentgasabbläsung auf die CO₂-Reinheit

Auch der Einfluss der Abbläsung aus dem Separationstank auf die O₂-Konzentration im flüssigen CO₂ wurde eingehend untersucht. Die durch die Reinigung im Separationstank frei werdenden Permanentgase werden konstant abgeführt, um eine Wiederanreicherung durch einen Anstieg des Partialdruckes zu verhindern.

Die Abbläsung kann in drei verschiedenen Stufen erfolgen. Die Abbläsung kann komplett ausgeschaltet werden, mit Notabbläsung bei 15,8 bar, sie kann im

Dauerbetrieb auf maximal mögliche 100 kg/h gestellt werden und kann im so genannten prozessabhängigen Betrieb laufen. Der prozessabhängige Betrieb bedeutet dabei, dass bei Beginn der Gewinnung eine gewisse Masse an Gas aus dem Kopfraum abblasen wird, die sich erhöht, wenn die Niedertemperaturstufe der Kälteanlage anspringt, und ab einem Druck innerhalb des Separationstankes von 15,8 bar werden über das Überdruckventil bis zu 100 kg/h abblasen.

Der Einfluss der Permanentgasabblasing auf die O₂-Konzentration im flüssigen CO₂ ist in Abbildung 66 dargestellt. Dabei wurde untersucht, wie sich verschiedene Einstellungen bei einem Start der Gewinnung 18 h und 20 h nach Gärungsbeginn auswirken.

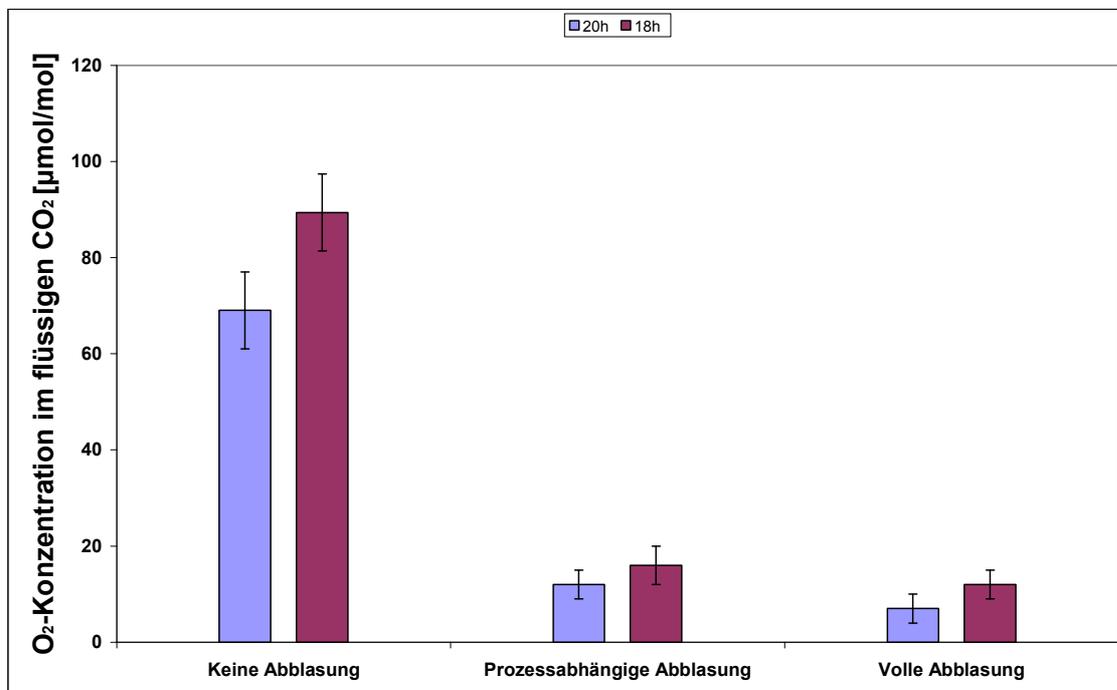


Abbildung 66: Einfluss der Permanentgasabblasing auf die O₂-Konzentration im flüssigen CO₂ abhängig von Inertgasabblasing und der Startzeit des Gewinnungsprozesses

Die Versuche ergaben keinen merklichen Einfluss der abblasenen Masse aus dem Separationstank auf die CO₂-Reinheit. Lediglich das Abschalten der Abblasing verursachte eine Konzentrationserhöhung. Allerdings stieg während dessen der Druck in der Gewinnungsanlage auf 15,8 bar, was zur Notabschaltung führte. Der Grund dafür ist, dass die aufgestauten Permanentgase bei abgeschalteter Abblasing zurück in den Verflüssiger strömen und eine Gasschicht zwischen dem gasförmigen

Gärungs-CO₂ und der Verflüssigeroberfläche bilden. Dadurch wird der Wärmeübergang verringert, die Masse an CO₂, die verflüssigt werden kann, sinkt was einen Anstieg des Systemdruckes und die Notabschaltung bewirkt.

Um den Einfluss des prozessabhängigen Betriebes genauer zu ermitteln, wurden weitere Versuche mit drei verschiedenen Einstellungen durchgeführt.

Abbildung 67 zeigt den Einfluss verschiedener Einstellungen der Abblasung auf die O₂-Konzentration. Die Versuche wurden bei einem Start der Gewinnung 18 h nach Gärungsbeginn durchgeführt. Die Bezeichnungen „x/y“ in Abbildung 67 beziehen sich dabei auf die Masse an CO₂ in kg/h, die ab Beginn der Gewinnung („x“) und die bei zusätzlichem Betrieb der Niedertemperaturstufe abgeblasen wird („y“).

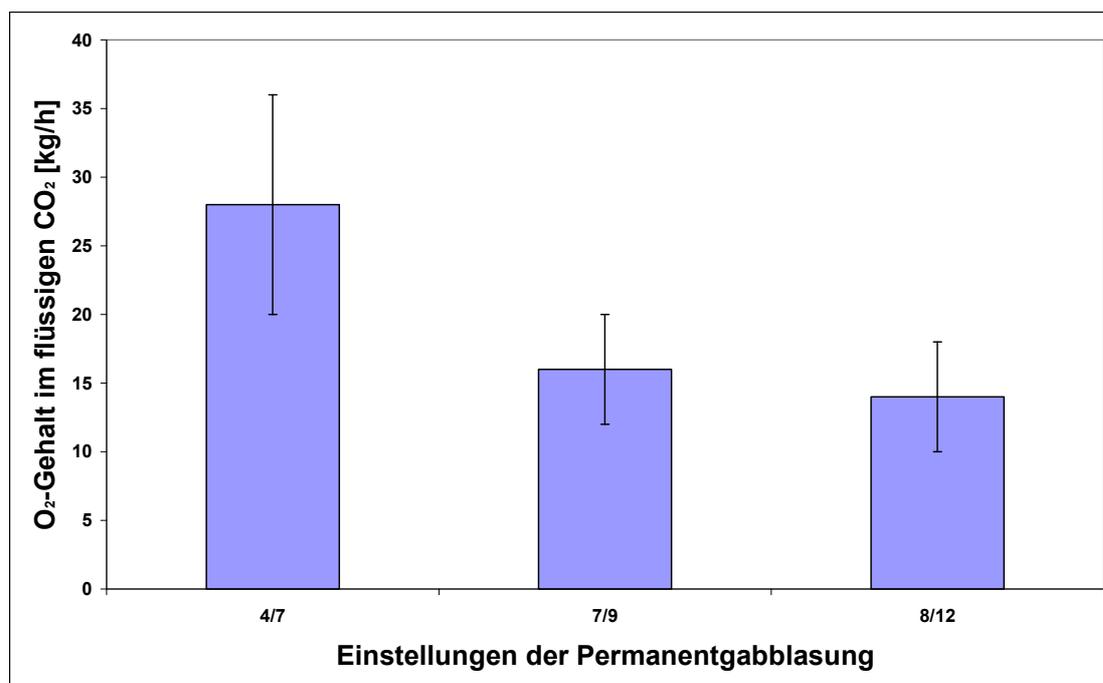


Abbildung 67: Einfluss verschiedener Einstellungen der Permanentgasabblasung auf die O₂-Konzentration des flüssigen CO₂

Im Falle einer Abblasung von 4 bzw. 7 kg/h liegt die O₂-Konzentration bei etwa 30 µmol / mol. Bei einer Abblasung von 7 bzw. 9 kg/h sinkt die O₂-Konzentration auf 16 µmol / mol, während eine Abblasung von 8 bzw. 12 kg/h den O₂-Gehalt auf 14 µmol / mol senkt.

7.4.3 Auswirkungen verschiedener Prozessparameter auf die CO₂-Reinheit

Nach der Auswirkung verschiedener Anlagenteile auf die CO₂-Reinheit wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter untersucht. Um die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen vergleichbar zu gestalten, wurde eine einheitliche Anlagenkonfiguration gewählt, und nur die zu untersuchenden Parameter wurden, wie jeweils beschrieben, verändert.

Die Zentralkälteanlage wurde während der Versuche kontinuierlich bei – 4 °C betrieben, die Separationstankheizungen liefen im prozessabhängigen Betrieb (s. Kap. 7.4.2.2), ebenso die Permanentgasabblasung mit den Stufen 8 kg/h und 12 kg/h (s. Kap. 7.4.2.3). Der Verflüssigungsdruck der Gewinnungsanlage lag bei 11 bar, und die Gewinnung wurde 18 h nach Beginn der Gärung gestartet. Um Versuche über den Einfluss der Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage durchführen zu können, wurde der Verflüssigungsdruck der Gewinnungsanlage für diese Versuchsreihe auf 10 bar gesenkt.

7.4.3.1 Einfluss des Gewinnungsstartes zu verschiedenen Zeiten nach Beginn der Gärung

Die gewinnbare CO₂-Masse sinkt umso stärker, je länger mit dem Start der Gewinnung nach Beginn der Gärung gewartet wird. Bisher ist eine Zeit von 24 h aufgrund der starken Verunreinigung des CO₂ mit Permanentgasen aus dem Kopfraum der Lagertanks üblich. Durch den Einsatz des neuen Verfahrens kann diese Zeit erheblich verkürzt werden. Entsprechende Versuche wurden an der Versuchsanlage durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 68 dargestellt.

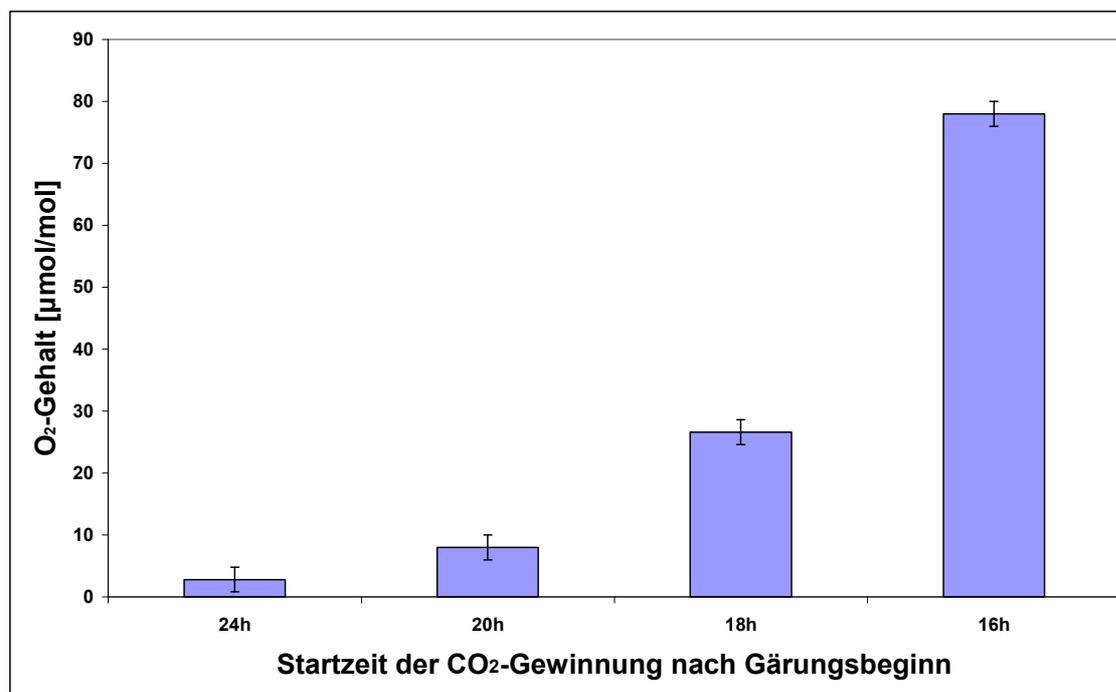


Abbildung 68: O₂-Gehalt im flüssigen CO₂ in Abhängigkeit von der Startzeit der CO₂-Gewinnung

Die anfangs angestrebte Reinheit von 5 μmol / mol O₂ ist aufgrund der Rahmenbedingungen, wie bereits erläutert, nur bei einer Startzeit der Gewinnung 24 h bzw. 20 h nach Gärungsbeginn möglich. Bereits bei einem Start der Gewinnung 18 h nach Gärungsbeginn steigt die Konzentration auf 27 μmol / mol. Der in Brauereien übliche Grenzwert von 30 μmol / mol wird jedoch erst bei einem Start der Gewinnung 16 h nach Gärungsbeginn überschritten.

7.4.3.2 Einfluss des Verdampfungsdruckes der Niedertemperaturstufe auf die CO₂-Reinheit

Wie bereits erwähnt, ist die Zentralkälteanlage der Flensburger Brauerei Emil Petersen GmbH & Co. KG fest auf eine Verdampfungstemperatur von – 4 °C eingestellt, was einem Verflüssigungsdruck in der Niedertemperaturstufe der Kaskadenkälteanlage von etwa 36 bar entspricht. Aufgrund der maximalen Druckdifferenz des Kompressors der Niedertemperaturstufe ist ein Verflüssigungsdruck in der CO₂-Gewinnungsanlage unter 11 bar kaum möglich. Um Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses des Verdampfungsdruckes der Zentralkälteanlage durchführen zu können, wurde die Zentralkälteanlage an Tagen mit vergleichbaren Rahmenbedingungen (Biersorte, Sudzahl etc.) bei einer

Verdampfungstemperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben. Dadurch konnte ein stabiler Gewinnungsprozess bei einem Verflüssigungsdruck von 10 bar gewährleistet werden. Bei einem längeren Betrieb der Zentralkälteanlage mit $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ kam es allerdings zu Eisbildung in den Bier-Lagertanks. Um weitergehende Schäden am Produkt zu vermeiden, konnten die Versuche bei einer Verdampfungstemperatur in der Zentralkälte von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ lediglich zweimal durchgeführt werden. Eine klare Tendenz ist in Abbildung 69 dennoch erkennbar.

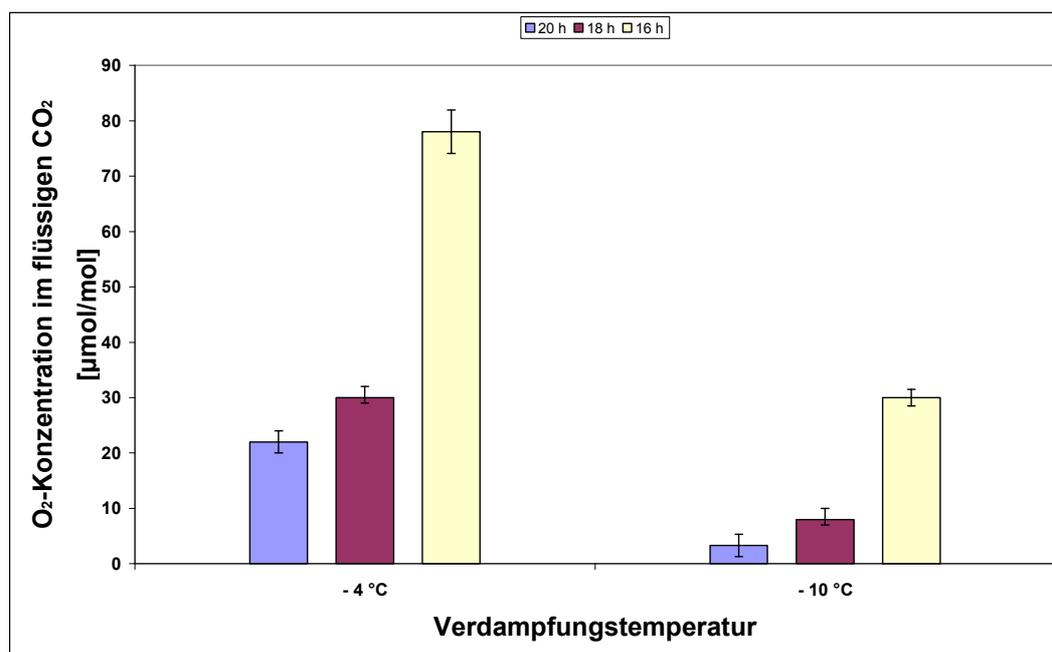


Abbildung 69: Einfluss der Verdampfungstemperatur der Niedertemperaturstufe der Zentralkälteanlage auf die CO₂-Reinheit

Die Versuche ergaben einen klaren Einfluss der Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage auf die Reinheit des CO₂. Bei einer Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann der Verflüssigungsdruck der Gewinnungsanlage auf 10 bar gesenkt werden und der O₂-Gehalt sowohl bei einem Gewinnungsstart nach 20 h als auch nach 18 h nach Beginn der Gärung auf die geforderte Reinheit von $5\text{ }\mu\text{mol/mol}$ gesenkt werden. Bei einem Gewinnungsstart 16 h nach Beginn der Gärung kann immer noch der Richtwert des CocaCola-Standards von $30\text{ }\mu\text{mol/mol}$ erreicht werden.

Bei einem Betrieb mit $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ allerdings kann das CO₂ nur bei einem Start der Gewinnung nach 20 h auf $5\text{ }\mu\text{mol/mol}$ und bei einem Start nach 18 h auf einen O₂-Gehalt unter $30\text{ }\mu\text{mol/mol}$ gereinigt werden. Je nach Qualitäts- bzw.

Massenanforderung kann so, durch das Absenken der Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage der Gewinnungsprozess angepasst werden.

7.4.3.3 Einfluss des Verflüssigungsdruck des Gärungs-CO₂ auf die CO₂-Reinheit

Durch das Absenken der Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage wurde ein stabiler Verflüssigungsdruck des CO₂ in der Niedertemperaturstufe der Zentralkälteanlage von 10 – 10,5 bar erreicht. Hierbei war zu erkennen, dass der Verflüssigungsdruck der Tieftemperaturkälteanlage - und damit die Verflüssigungstemperatur des Gärungs-CO₂ - großen Einfluss auf die Reinheit des gewonnenen Gases hat (s. Abbildung 69). Die Ergebnisse sind in Abbildung 70 dargestellt.

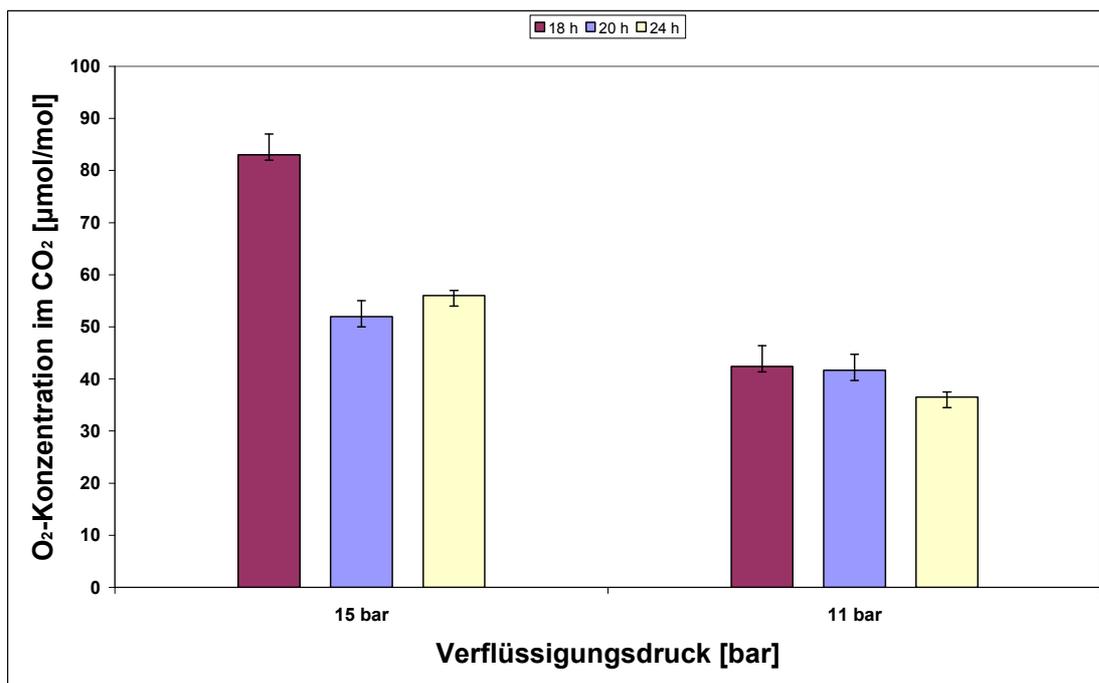


Abbildung 70: Einfluss des Verflüssigungsdruckes in der Gewinnungsanlage auf die CO₂-Reinheit

Die Abtrennung der Permanentgase bei der Verflüssigung ist klar erkennbar. So beträgt die O₂-Konzentration bei einem Verflüssigungsdruck von 15 bar und einem Start der Gewinnung 18 h nach Gärungsbeginn 82 µmol / mol, aber bei einem Verflüssigungsdruck von 11 bar liegt die O₂-Konzentration nur noch bei 43 µmol / mol. Allerdings ist es ohne Unterkühlung selbst bei einem Start der

Gewinnung 24 h nach Gärungsbeginn und einem Verflüssigungsdruck von 11 bar nicht möglich, den O₂-Gehalt unter die 30 µmol / mol Grenze zu senken.

Alle Versuche wurden bei einer Verflüssigungstemperatur in der Zentralkälteanlage von – 4 °C durchgeführt, da die Reinigungsleistung bereits in diesem Bereich erkennbar war.

7.4.4 Gewinnbare CO₂-Masse

Die mit der Anlage gewinnbare spezifische Masse an CO₂ ist abhängig vom Beginn der Gewinnung und erreicht beim Start 16 h nach Gärungsbeginn einen Wert von 3,5 kg/hl KW (s. Abbildung 71). Damit liegt sie über der mit einer Rektifikationskolonne zu gewinnenden Masse von 2,5 – 2,8 kg/hl KW.

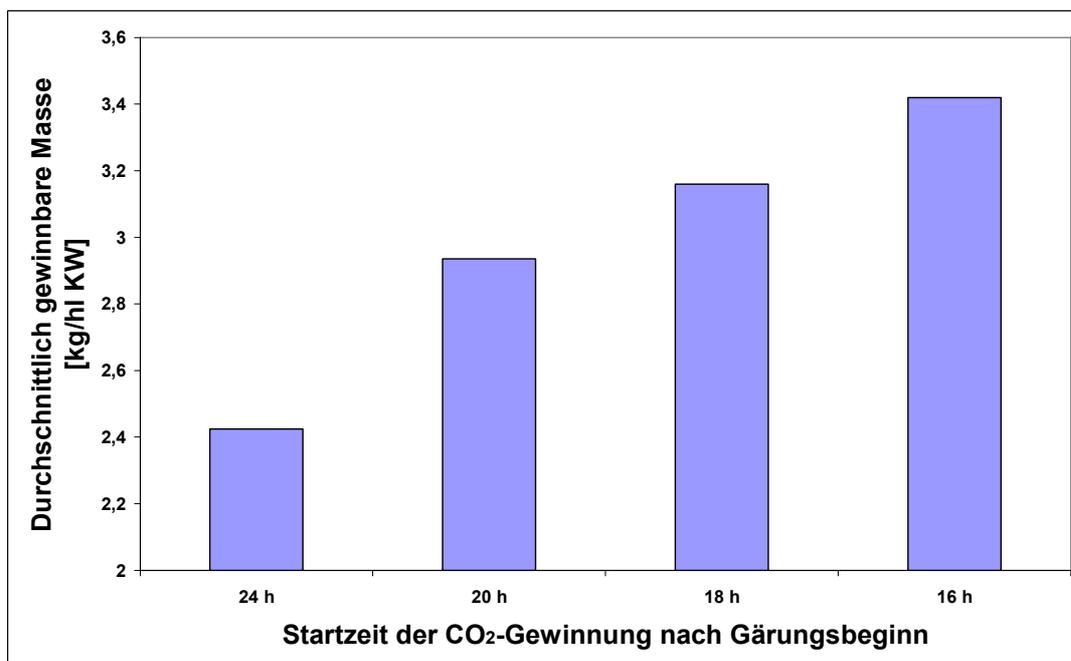


Abbildung 71: Gewinnbare Masse an CO₂ pro hl Kaltwürze abhängig von der Startzeit der Gewinnung nach Gärungsbeginn

Bereits bei einem Start der Gewinnung von 20 h nach Gärungsbeginn ist ein Anstieg der gewinnbaren Masse um ca. 0,5 kg/hl KW gegenüber einer Startzeit von 24 h, zu erkennen. Je früher die Gewinnung startet, desto geringer wird die Zunahme der gewinnbaren Masse.

7.5 Auslegung der Gewinnungsanlage auf Basis der durchgeführten Untersuchungen

Die Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage stellte, wie oben beschrieben, den begrenzenden Faktor für die Durchführung der Versuche hinsichtlich der Verflüssigungstemperatur des CO₂ dar. So wird die Versuchsanlage wegen der oben beschriebenen Problematik bei einer Verflüssigungstemperatur der Niedertemperaturstufe von etwa – 4 °C betrieben. Als Verflüssigungsdruck kann die Gewinnungsanlage im stabilen Betrieb bei einem Druck von 11 – 11,5 bar betrieben werden. Eine Reinigung von Gärungsgasen auf einen O₂-Gehalt von unter 5 µmol / mol bei einer Startzeit 16 h nach Gärungsbeginn, wie zu Beginn der Arbeit erwartet, ist bei den Rahmenbedingungen nicht möglich. Um diese Reinheit zu erreichen, muss das CO₂ bei etwa – 50 °C bzw. 10 bar verflüssigt werden. Auch bei einer Startzeit von 18 h nach Gärungsbeginn kann gewonnenes CO₂ bei einem Verflüssigungsdruck von etwa 11 bar nicht auf das geforderte Reinheitsniveau abgereinigt werden.

Bereits bei der Altanlage wurde das CO₂ nach dem CocaCola-Standard gewonnen. Die Brauereileitung forderte auch weiterhin eine entsprechende Qualität. Daher wurde das Verfahren hinsichtlich seiner Reinigungsleistung auf eine O₂-Konzentration von unter 30 µmol / mol untersucht und ausgerichtet. Mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu entwickelten Verfahren kann so bei diesen Einstellungen und einer Startzeit von 18 h nach Gärungsbeginn eine entsprechende Reinheit erreicht werden. Die im Rahmen der Untersuchungen erarbeitete Einstellung für einen weitgehend optimalen Betrieb wird im Folgenden dargestellt.

Abbildung 61 zeigt, dass die wasserlöslichen Komponenten sowie die Schwefelverbindungen, außer COS, nach dem Trockner bereits auf Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenzen entfernt sind. Dadurch wird der nachfolgende Gasreiniger nicht mehr effizient genutzt, was durch eine Umkehrung der Reihenfolge verbessert werden könnte. Eine Umschaltung der Reihenfolge konnte aufgrund der gegebenen Anlagenkonfiguration allerdings nicht durchgeführt werden. Die Abtrennung der übrigen Gärungsnebenprodukte erfolgt, wie in Kapitel 7.4 gezeigt, ausreichend, und die Anlage muss nicht zusätzlich angepasst werden.

Der Einfluss des Verflüssigers in Abhängigkeit von der Startzeit der Gewinnung und dem Verflüssigungsdruck wird in Abbildung 64 gezeigt. Die Halbierung der O₂-Konzentration auf 40 µmol / mol nur durch die Druckabsenkung bei der Verflüssigung von 15 auf 10 bar zeigt den Einfluss der Löslichkeiten auf die Reinigungsleistung, wie er vor Beginn der Messungen theoretisch ermittelt wurde (s. Kapitel 5). Dass bei keinem der Versuche eine O₂-Konzentration unterhalb von 5 µmol / mol erreicht wurde, liegt daran, dass die Anlage auf die Abtrennung der Permanentgase im Separationstank ausgelegt wurde. Der CO₂-Verflüssiger wurde deswegen kleiner dimensioniert und erreicht somit keine ausreichende Abtrennung. Im Folgenden wurde daher der Einfluss der Separationstankheizung untersucht.

Dabei stellte sich heraus, dass die Endkonzentrationen auch bei voller Heizlast und einer Startzeit der Gewinnung 20 h nach Gärungsbeginn mit 9 µmol / mol leicht über dem geforderten Grenzwert von 5 µmol / mol liegen, was aber an der prozessbedingten Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage liegt. Die erwartete Verbesserung der CO₂-Reinigung durch zusätzliche Wärmezufuhr im Separationstank kann eindeutig belegt werden. So sank der O₂-Gehalt bei einer Startzeit der Gewinnung 24 h nach Gärungsbeginn von 38 µmol / mol (ohne Heizung) auf 5 µmol / mol (prozessabhängiger Betrieb) und 3 µmol / mol (Heizung im Vollastbetrieb). Die Wärmezufuhr führt zu einem stärkeren Austreten der gasförmigen Permanentgase. Entsprechend wurden die in dem Separationstank installierten Heizstränge prozessabhängig betrieben.

Bei der Abtrennung der Permanentgase im Separationstank bewirkt ein Abblasen von 8 bzw. 12 kg/h, wie aus Abbildung 66 ersichtlich, keine Verbesserung gegenüber dem Abblasen von 7 bzw. 9 kg/h, verursacht aber größere Verluste. Denn bei der Abblasung entweichen nicht nur Permanentgase, sondern auch CO₂. Entsprechend wurde die Einstellung 7/9 gewählt. Während des Betriebes der Gewinnungsanlage werden etwa 7 kg/h abgeblasen. Wenn die Tieftemperaturstufe der Kälteanlage in Betrieb ist, werden 9 kg/h abgeblasen, und bei einem Druck der Gewinnungsanlage über 15,8 bar und der daraus resultierenden Notabblasung entweichen zusätzlich 84 kg/h. Die Abblasung wird während der Regenerationsphasen, sowohl der Trockner-

als auch der Reinigerkolonnen, ausgesetzt, da hierbei 40 kg/h direkt aus dem Separationstank über die Trockner bzw. Reiniger abgeleitet werden.

Die Untersuchungen über den Einfluss des Beginns der CO₂-Gewinnung nach dem Start der Gärung auf die gewinnbare CO₂-Masse (s. Abbildung 71) ergaben eine geringer werdende Zunahme bei einer Verkürzung der Wartezeit. Wie bereits im Vorfeld theoretisch berechnet wurde, zeigt das klar, dass eine Steigerung der gewinnbaren CO₂-Masse mit großem energetischem Aufwand einhergeht. Die Anlage läuft aus verfahrenstechnischen Gründen (Temperaturniveau der Zentralkälte, Mindestdruck der Gewinnungsanlage etc.) bei einem Beginn der Gewinnung 18 h nach Gärungsbeginn am stabilsten. Bei einer Verflüssigung bei – 40 °C und den oben genannten Prozessparametern liefert die neu installierte Gewinnungsanlage die für die Flensburger Brauerei besten Ergebnisse.

Die Gewinnungsanlage wurde im Zeitraum vom 01.09.2005 bis zum 26.09.2005 mit den oben beschriebenen Einstellungen betrieben, und die Qualität sowie die Masse des gewonnenen CO₂ wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 72 dargestellt. Die O₂-Konzentration lag zwischen 5 und 20 µmol / mol. Die Wasserkonzentration lag leicht über dem geforderten Grenzwert von 20 µmol / mol. Durch die zusätzliche Taupunktmessung konnte aber sichergestellt werden, dass keine Vereisung der Anlage erfolgt. Der Taupunkt lag laut des eingebauten Messgerätes konstant bei – 72 °C. Die COS-Konzentration lag knapp unter dem Grenzwert von 100 nmol / mol.

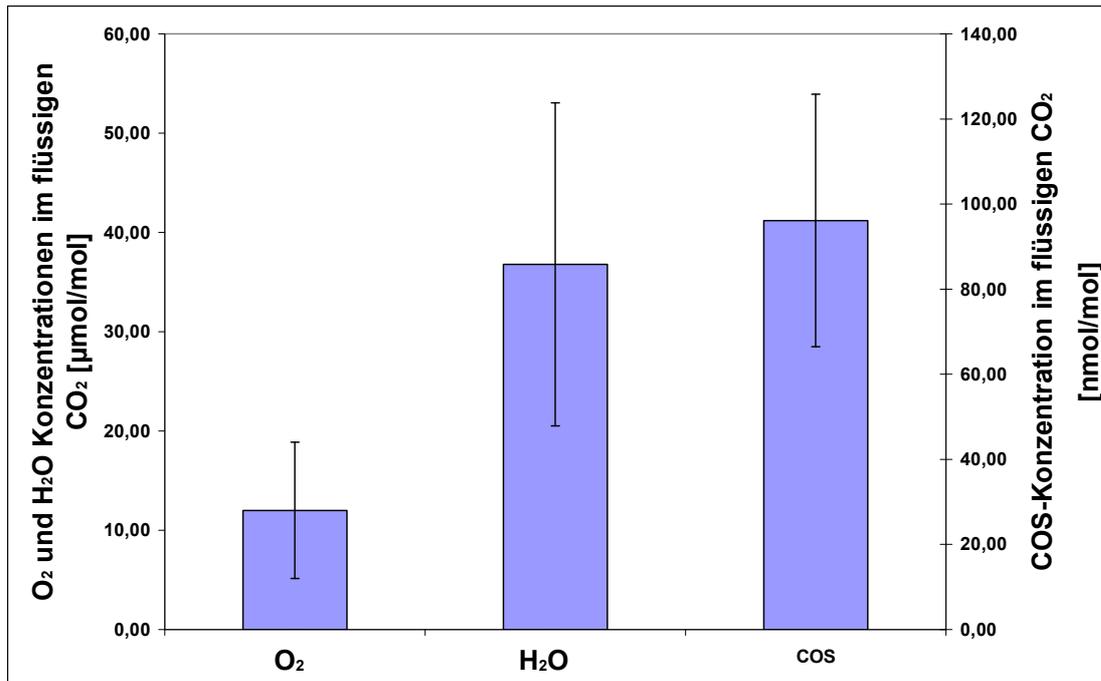


Abbildung 72: Verunreinigungen im verflüssigten CO₂ bei optimiertem Betrieb der Versuchsanlage

Die ausgearbeiteten Einstellungen garantieren somit die Gewinnung von CO₂ mit einer Qualität, die für die Lebensmittel- und Getränkeproduktion erforderlich ist.

Die gewonnene Masse an CO₂ der neuen Versuchsanlage wurde über ein Jahr hinweg gemessen, um einen direkten Vergleich mit der alten Anlage (s. Abbildung 73) bzw. einer Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne zu ermöglichen. Die alte Anlage lieferte zwischen 1,8 und 2,4 kg/hl KW. Der Jahresdurchschnitt lag bei etwa 2,1 kg/hl KW. Die im Rahmen der Arbeit neu entwickelte Versuchsanlage konnte zwischen 2,8 und 3,4 kg/hl KW gewinnen. Der Jahresdurchschnitt lag hier bei etwa 3,1 kg/hl. Somit konnte eine Steigerung der CO₂-Gewinnung von rund 50 % erreicht werden, wie zu Beginn des Projektes rechnerisch ermittelt wurde. Die Schwankungen innerhalb des Jahresverlaufs entstanden, weil unterschiedliche Biersorten mit verschiedenen Stammwürzegehalten und Endvergärungsgraden produziert wurden.

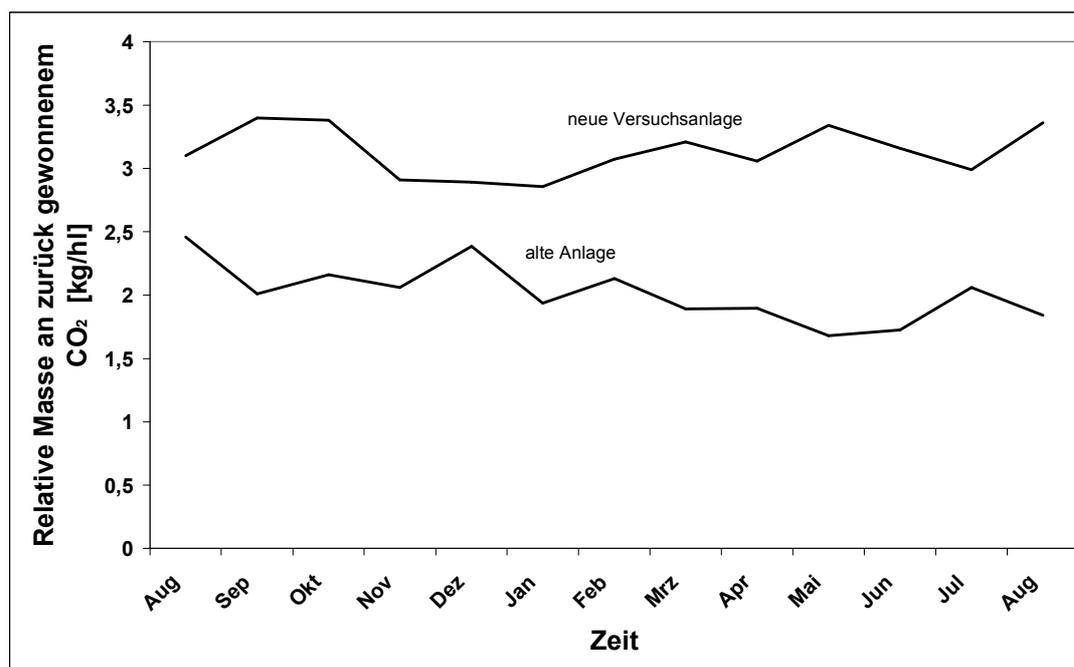


Abbildung 73: Vergleich der gewonnenen Masse an CO₂ mit der neuen Versuchsanlage (Aug. 2004 – Aug. 2005) und der alten Anlage (Aug. 2000 – Aug. 2001)

Die zusätzliche relative CO₂-Gewinnung von 1 kg CO₂/hl KW führt beispielsweise bei einer Bier-Jahresproduktion einer Brauerei von 500.000 hl zu einer CO₂-Mehrproduktion von 500 t/a.

Die gewonnene Masse an CO₂ wurde anschließend auch während des Kalenderjahres 2007 betrachtet, um die oben gezeigten Ergebnisse zu überprüfen. Die Versuchsanlage lief während des Kalenderjahres 2007 rund 8 Monate und produzierte während dieses Zeitraums relativ konstant 3,1 kg CO₂ pro hl Kaltwürze.

7.6 Energetische Betrachtung der CO₂-Gewinnung

Ein wichtiger Punkt bei der Entscheidung welches Verfahren verwendet wird, ist der Strombedarf der Gewinnungsanlage. Hauptstromverbraucher bei der CO₂-Gewinnung sind sowohl die Motoren der Kältemittelverdichter als auch die der CO₂-Verdichter. Die Nebenaggregate wie z.B. Trockner und Reinigerkolonne benötigen insgesamt nur etwa 10 % des gesamten Stromverbrauchs. Laut Herstellerangaben liegt der Stromverbrauch bei Standard-Gewinnungsverfahren insgesamt bei ca. 144 kWh/t CO₂.

Bei Gewinnungsanlagen mit Rektifikationskolonnen liegt der Stromverbrauch laut Herstellerangaben rund 25 % über dem einer Standard-CO₂-Gewinnungsanlage. Ein Grund für diesen Mehrverbrauch ist, dass das im Sumpf der Kolonne verdampfte CO₂ wieder verflüssigt werden muss und somit ein größerer Kältebedarf entsteht [35]. Somit liegt der Bedarf bei etwa 180 kWh/t CO₂.

Während des Beobachtungszeitraumes des Kalenderjahres 2007 verbrauchte die Versuchsanlage etwa 118 kWh/t CO₂. Der Kältemittelkompressor hatte einen relativen Verbrauch von etwa 75 kWh/t CO₂. Insgesamt liegt der Strombedarf mit 193 kWh/t CO₂ rund 13 kWh/t CO₂ oder 7 % über dem von Gewinnungsanlagen mit Rektifikationskolonne.

Der Wasserverbrauch wird bei Rektifikationskolonnen mit etwa 3 m³/t CO₂ bei luftgekühlten Kältemittelverflüssigern angegeben [35]. Die installierte Versuchsanlage wies während der Versuchsdauer mit 2,7 m³/t CO₂ einen etwas geringeren Wert auf.

Tabelle 18 stellt die Bedarfswerte der einzelnen Gewinnungsanlagen gegenüber.

Tabelle 18: Vergleich der Bedarfswerte der verschiedenen Gewinnungsverfahren

	Standard-gewinnungsanlage	Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne	Gewinnungsanlage mit tiefkalter Verflüssigung
Strombedarf	144 kWh/t	180 kWh/t	193 kWh/t
Wasserbedarf	3 m ³ /t	3m ³ /t	2,7 m ³ /t

7.7 Bestimmung der CO₂-Gewinnungsquote von CO₂-Gewinnungsverfahren

Um den Ertrag des Gewinnungsverfahrens zu ermitteln, wurde im Vorfeld Formel 7.1 zur Berechnung der CO₂-Gewinnungsquote CGQ aufgestellt. Dabei wird der komplette CO₂-Haushalt der Gewinnung betrachtet. Um den zusätzlichen, zusätzlich zur eigenen Gewinnung, Mehrbedarf eines Betriebs an CO₂ zu decken, wird oft Handels-CO₂ zugekauft. Beim Transport wird ebenfalls CO₂ freigesetzt. Ebenso werden Emissionen berücksichtigt, die bei der Erzeugung des für den Betrieb der Gewinnungsanlage notwendigen Stromes entstehen.

$$CGQ = \frac{m_{Gew}}{m_{Gew} + m_{Verl} + m_{Umfüll} + m_{Trans} + m_{Energie}} \quad (7.1)$$

mit: m_{Gew} = Masse an gewonnenem CO₂

m_{Verl} = Masse an CO₂, die bei der Gärung frei gesetzt, aber nicht gewonnen wird

$m_{Umfüll}$ = Masse an Kauf-CO₂, die bei der Umfüllung auf den Lagertank verloren geht

m_{Trans} = Masse an CO₂ und CO₂-Äquivalenten, die beim Transport des Kauf-CO₂ emittiert wird

$m_{Umfüll} + m_{Trans} = 70 \text{ kg/t Kauf-CO}_2$ laut Herstellerangaben [35]

$m_{Energie}$ = Masse an CO₂ und CO₂-Äquivalenten, die durch den Energieverbrauch der Gewinnung freigesetzt werden (= 0,58 kg CO₂/kWh [78])

Die CO₂-Gewinnungsquote wurde für die in Flensburg vor Beginn der Versuche vorhandene Altanlage, für eine Anlage mit Rektifikationskolonne und für verschiedene Betriebszustände der geplanten Anlage ermittelt. Als Zustände wurden dabei der Standardbetrieb der Altanlage (s. Kapitel 7.5), Literaturwerte für die Rektifikationskolonne und für die geplante Anlage die theoretisch ermittelten Werte für eine Gewinnung bei -40 °C und -50 °C angenommen. Für die Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne wird eine Ausbeute von 2,4 kg CO₂ pro hl Würze angesetzt. Bei der simulierten tiefkalten Verflüssigung wird die benötigte Reinheit nach etwa 18 bzw. 16 h (bezogen auf Bier mit 12,5 % Extrakt) erreicht, und die Ausbeute steigt auf 3,1 bzw. 3,6 kg CO₂ pro hl Würze. Die Rahmenbedingungen der Altanlage waren eine Bierproduktion der Brauerei von 500.000 hl/a, eine durchschnittliche CO₂-Produktion von 2,1 kg/hl (s. Abbildung 49), ein Jahres-CO₂-Bedarf der Brauerei von 1300 t und ein Strombedarf von 180 kWh/t CO₂. Der Strombedarf einer Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne liegt laut Herstellerangaben ebenfalls bei 180 kWh/t. Der Bedarf an elektrischer Energie wurde bei der neuen Anlage und einer Verflüssigung bei -40 °C mit 10 % über dem Energiebedarf einer Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne und bei einer Verflüssigung bei -50 °C mit zusätzlichen 10 % angesetzt. Tabelle 19 zeigt die Zustände und die dazu gehörigen Werte zur Ermittlung der CGQ.

Tabelle 19: Werte für die Berechnung der CO₂-Gewinnungsquote verschiedener Gewinnungsverfahren

	Altanlage	Rektifikation	-40 °C	-50 °C
M_{Gew}	1050 t/a	1200 t/a	1550 t/a	1800 t/a
m_{Verl}	1050 t/a	900 t/a	550 t/a	300 t/a
m_{Zukauf}	250 t/a	100 t/a	0 t/a	0 t/a
Strombedarf	180 kWh/t	180 kWh/t	198 kWh/t	218 kWh/t
CGQ	47,1 %	53,8 %	68,0 %	77,3 %

Tabelle 19 zeigt klar, dass die zu erwartende Gewinnungsquote des im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten Verfahrens deutlich über der der Altanlage und auch der einer modernen Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne liegt. Der erhöhte Strombedarf der tiefkalten Verflüssigung wird durch die Erhöhung der gewinnbaren CO₂-Masse überkompensiert. So entfallen der Zukauf und damit die Umfüllverluste

und die CO₂-Emissionen beim Transport. Die höhere CO₂-Produktion kann weiterhin genutzt werden, um Fremdaufträge annehmen zu können, bzw. kann CO₂ verkauft werden. Bei einem Unterschied hinsichtlich des Energiebedarfs zwischen den verschiedenen Verflüssigungstemperaturen von etwa 10 % kann im Falle veränderter technischer Rahmenbedingungen mit einer Verflüssigung bei -40 °C ebenfalls noch ausreichend CO₂ produziert werden und deutlich über 50 % des Gärungs-CO₂ gewonnen werden.

Für den Vergleich mit den realen Werten der neuen Anlage bei einer Verflüssigungstemperatur von -40 °C wurden die gesammelten Daten auf ein Jahr extrapoliert. Der Vergleichswert für die Verflüssigung bei -50 °C wird, basierend auf Abbildung 71, errechnet. Während des Versuchszeitraums (extrapoliert auf ein Jahr) wurden etwa 587.000 hl Bier vergoren. Somit lägen die gesamte CO₂-Produktion etwa bei 2465 t und die gewonnene Masse bei 2055 t. Der Bedarf an elektrischer Energie wird ebenfalls mit 10 % über dem bei -40 °C angesetzt.

Basierend auf den Ergebnissen der Versuche zeigt sich, dass die CGQs vergleichbar mit dem errechneten Wert sind (s. Tabelle 20). Somit konnten die Erwartungen hinsichtlich der Effizienz der Anlagen voll erfüllt werden. Auch liegt die CGQ einer Gewinnung bei -40 °C mit 68,3 % deutlich über den 53,8 % einer Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne (s. Tabelle 20).

Tabelle 20: Vergleich einer Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne, der theoretisch ermittelten und der tatsächlichen Gewinnungsquote

	Gewinnung mit Rektifikation	-40°C theoretisch	-40 °C real	-50 °C theoretisch	- 50 °C real
m_{Rück}	1200 t/a	1550 t	1822 t	1800 t	2055 t
m_{Verl}	900 t/a	550 t	643 t	300 t	410 t
m_{Zukauf}	100 t/a	0 t	0 t	0 t	0 t
E_{Gewinnung}	180 kWh/t	204 kWh/t	193 kWh/t	224 kWh/t	212 kWh/t
CGQ	53,8 %	68,0 %	68,3 %	77,3 %	75,6 %

7.8 Wirtschaftliche Betrachtung des neu entwickelten Verfahrens

7.8.1 Kostenvergleich mit einer Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne

Um das entwickelte Verfahren vollständig mit einer Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne vergleichen zu können, muss zusätzlich zu den Untersuchungen des gewonnenen CO₂ der wirtschaftliche Aspekt der Anlage beurteilt werden.

Als Grundlage wird hierfür angenommen, dass die Brauerei 500.000 hl Bier pro Jahr produziert, es noch keine Gewinnungsanlage gibt und die Gewinnungsanlage mit tiefkalter Verflüssigung exakt den CO₂-Bedarf der Brauerei deckt. Als Berechnungsgrundlage dienen die während des Kalenderjahres 2007 erfassten realen Werte für die CO₂-Gewinnung mit tiefkalter Verflüssigung. Die Anlage produziert 3,1 kg/hl im Vergleich zu einer Anlage mit Rektifikationskolonne die 2,4 kg/hl produziert. Die bei der Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne geringere Masse an gewonnenem CO₂ wird durch Zukauf von technischem CO₂ gedeckt. Der Preis für technisches CO₂ das im Handel erworben werden kann, schwankt in Deutschland zwischen 90 und 110 €/t [3]. Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird ein mittlerer CO₂-Preis von 100 €/t angesetzt.

Der Vergleich der beiden Verfahren hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit lässt sich anhand der anfallenden Kosten über die Nutzungsdauer hinweg ziehen. Zusätzlich zur anfänglichen Investition werden dabei auch die laufenden Kosten berücksichtigt. Da Investitionskosten für Gewinnungsanlagen stark von lokalen Gegebenheiten (z.B. bauliche Bedingungen, Lohnkosten etc) abhängen, wird die Wirtschaftlichkeit auf Basis der erfassten Werte der Versuchsanlage und der Literaturangaben für Gewinnungsanlagen mit Rektifikationskolonne ermittelt.

Hinsichtlich der Investitionskosten ist zu beachten, dass für eine Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne eine herkömmliche NH₃-Kälteanlage als Niedertemperaturstufe der Kälteanlage ausreicht, was die Investitionskosten verringert. Tabelle 21 vergleicht die Investitionskosten der beiden Gewinnungsverfahren.

Tabelle 21: Vergleich der Investitionskosten der CO₂-Gewinnungsverfahren

	Gewinnung mit tiefkalter Verflüssigung	Gewinnung mit Rektifikationskolonne
Investitionskosten Gewinnungsanlage	380000 €	350000 €
Investitionskosten Kälteanlage	110000 €	60000 €
Gesamtinvestitionskosten	490000 €	410000 €

Als laufende Kosten fallen hauptsächlich Strom, Wasser und Instandhaltung an. Der Strompreis lag zum Zeitpunkt der Investitionsentscheidung bei rund 10 Cent/kWh, und der Preis für Frischwasser und Abwasser bei 3 €/m³. Tabelle 22 vergleicht Strom, Wasser und Abwasserkosten der beiden zu vergleichenden Verfahren.

Tabelle 22: Vergleich der Strom, Wasser- und Abwasserkosten der beiden Verfahren

Gewinnung mit tiefkalter Verflüssigung		Gewinnung mit Rektifikation	
Strom		Strom	
<i>Strombedarf</i>	Strompreis	<i>Strombedarf</i>	Strompreis
193 kWh/t	0,10 €/kWh	180 kWh/t	0,10 €/kWh
Stromkosten	19,30 €/t	Stromkosten	18 €/t
Wasser / Abwasser		Wasser / Abwasser	
<i>Wasserbedarf</i>	Wasser-, Abwasserpreis	<i>Wasserbedarf</i>	Wasser-, Abwasserpreis
2,7 m ³ /t	3 €/m ³	3 m ³ /t	3 €/m ³
Wasser- / Abwasserkosten	8,10 €/t	Wasser- / Abwasserkosten	9 €/t
Gesamtkosten	27,40 €/t	Gesamtkosten	27 €/t

Die Instandhaltungskosten liegen für beiden Anlagen in etwa in gleicher Höhe. Laut Herstellerangaben sind das für eine Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne etwa 15.000 €/a Tabelle 23 vergleicht die laufenden jährlichen Kosten der beiden Gewinnungsverfahren.

Tabelle 23: Vergleich der jährlichen Kosten der beiden CO₂-Gewinnungsverfahren [3, 5, 35]

Kosten	Gewinnung mit tiefkalter Verflüssigung	Gewinnung mit Rektifikationskolonne
Wartung	15.000€/a	15.000 €/a
Stromkosten	19,30 €/t	18,00 €/t
Wasserkosten	8,10 €/t	9 €/t
CO ₂ -Jahresproduktion	1550 t/a	1200 t/a
<i>Anlagenkosten pro Jahr</i>	<i>57.470 €</i>	<i>47.400 €</i>
+ Kosten durch CO ₂ -Zukauf	0 €	35.000 €
Gesamtkosten pro Jahr	57.470 €	82.400 €

Aus Tabelle 24 wird ersichtlich, dass die CO₂-Gewinnungskosten des Gewinnungsverfahrens mit tiefkalter Verflüssigung über die gesamte Nutzungsdauer von 15 Jahren um rund 18 % unter denen eines Gewinnungsverfahrens mit Rektifikationskolonne liegen.

Tabelle 24: Vergleich der CO₂-Gewinnungskosten der Gewinnungsverfahren über die gesamte Nutzungsdauer

	CO₂-Gewinnungskosten
Gewinnung mit tiefkalter Verflüssigung	1.352.050 €
Gewinnung mit Rektifikationskolonne	1.646.000 €

Auch wenn die Werte für das Gewinnungsverfahren mit Rektifikationskolonne der Literatur entnommen sind und im Fall einer Investitionsplanung auf die jeweiligen lokalen Bedingungen angepasst werden müssen, ist die bessere Wirtschaftlichkeit des Gewinnungsverfahrens mit tiefkalter Verflüssigung deutlich erkennbar. Da der Unterschied der Gewinnungskosten mit 18 % hinreichend groß ist. Im Falle einer Investition in Höhe des hier aufgeführten Beispiels in ein Gewinnungsverfahren ist das im Rahmen der Arbeit neu entwickelte Verfahren wirtschaftlich sinnvoller als ein Gewinnungsverfahren mit Rektifikationskolonne.

7.8.2 Amortisationsdauer einer CO₂-Gewinnungsanlage mit tiefkalter Verflüssigung

In Kapitel 7.8.1 wird gezeigt, dass eine Gewinnungsanlage mit tiefkalter Verflüssigung wirtschaftlich sinnvoller ist, als eine Gewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne. Über eine mögliche Investition entscheidet jedoch die Amortisationszeit. Diese gibt die Zeit an, innerhalb der das ursprünglich eingesetzte Kapital dem Unternehmen wieder über die Kostenersparnis zufließen wird.

Die Amortisation wird nach der Durchschnittsrechnung berechnet. Dabei werden unterschiedlich hohe jährliche Rückflüsse während der Amortisationszeit berücksichtigt und über die Anlagenlaufzeit gemittelt [79].

$$AZ = \frac{a_0}{d_m + KA} \quad (7.3)$$

mit: AZ = Amortisationszeit in Jahren

a_0 = Anfangsinvestition

d_m = durchschnittlicher jährliche Einsparung

KA = jährliche Abschreibung

Als Vereinfachung wird angenommen, dass die Kosten für technisches CO₂ aufgrund langfristiger Verträge über die gesamte Amortisationszeit konstant bleiben, während die Anlagenkosten (s. Tabelle 23) jährlich um 5 % steigen. Damit liegt der durchschnittliche jährliche Einnahmenüberschuss bei 72.325,33 €/a.

Die Gewinnungsanlage wird über die gesamte Nutzungsdauer von 15 Jahren hinweg linear abgeschrieben [79]. Die jährlichen Abschreibungskosten liegen damit bei 32.666,67 € und die Amortisationszeit bei 4,67 Jahren.

8 Zusammenfassung

Die tiefkalte Gewinnung von Gärungs-CO₂ mit CO₂ als Kältemittel stellt eine sinnvolle Alternative zum herkömmlichen Gewinnungsverfahren mittels einer Rektifikationskolonne dar. Die Abtrennung der Permanentgase O₂ und N₂, die aus den Gärtanks mitgerissen werden, wird durch die Verflüssigung bei – 52 °C erreicht. So liegt die Löslichkeit von O₂ bei dieser Temperatur nur wenig über dem Grenzwert in flüssigem CO₂ von 5 µmol / mol. Gärungs-CO₂ kann so problemlos bis zu einer Eingangsreinheit von etwa 98,5 Vol.-% auf die geforderte Endreinheit von 99,998 Vol.-% aufgereinigt werden. Die mit der Versuchsanlage erreichten Reinheiten entsprechen dem für Getränke geforderten Qualitätsstandard. Durch die verbesserte Abtrennung der Permanentgase können im Vergleich zu einer CO₂-Gewinnung mit Rektifikationskolonne etwa 30 Mass.-% mehr CO₂ gewonnen werden, was die höheren Investitionskosten im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren abfängt. Das CO₂ kann so günstiger, verglichen mit Anlagen mit Rektifikationskolonnen gewonnen werden.

Die Temperaturen von bis zu – 52 °C für die Verflüssigung werden durch die Installation einer Niedertemperaturstufe zusätzlich zur Zentralkälteanlage der Brauerei erreicht. Als Kältemittel wird hierbei R744 (CO₂) verwendet. Anders als bei R717 (NH₃) liegt der Druck in dem für die Verflüssigung der Gärungsgase benötigten Temperaturbereich, von etwa – 52 °C, bei rund 10 bar, weswegen handelsübliche Kompressoren eingesetzt werden können. Zusätzlich ist R744 weder giftig noch brennbar und bringt so Vorteile für die Betriebssicherheit.

Um die frei werdenden Permanentgase effektiv abzutrennen, wird das flüssige CO₂ aus dem Verflüssiger in einen liegenden Tank geleitet, wo die gelösten Permanentgase austreten können. Durch dort installierte Heizstränge wird die Unterkühlung, die bei der Verflüssigung erreicht wird, aufgehoben und zusätzlich die Abtrennungsleistung verbessert. So werden zusätzlich nicht gelöste Permanentgase ausgetrieben und z.B. die O₂-Konzentration unter die Gleichgewichtskonzentration gesenkt.

Bedingt durch verschiedene Rahmenbedingungen (z.B. minimal mögliche Verdampfungstemperatur der Zentralkälteanlage bzw. minimaler Betriebsdruck der Gewinnungsanlage) konnte die Versuchsanlage nicht im Dauerbetrieb bei einer Verflüssigungstemperatur des Gärungs-CO₂ von – 52 °C, sondern nur bei – 44 °C, betrieben werden. Dadurch kann nur CO₂ gewonnen werden, welches frühestens 18 h nach Gärbeginn aus dem Gärtank abgezogen wird. Die höhere Temperatur bei der Verflüssigung bewirkt auch eine verminderte Abtrennungsleistung. Somit steigt die O₂-Konzentration im gewonnenen CO₂ im Vergleich zur Verflüssigung mit - 52 °C von 5 µmol / mol auf 27 µmol / mol.

Dennoch konnte anhand der Gewinnungsquote von 68,3 % eindeutig gezeigt werden, dass das Verfahren bei einem vergleichbaren relativen Energiebedarf eine wesentlich höhere Effizienz aufweist als ein Gewinnungsverfahren mit Rektifikationskolonne mit einer CGQ von 53.8 %. Die tiefkalte CO₂-Gewinnung ist daher für Brauereien die portfolio-bedingt einen höheren CO₂-Bedarf haben, besser geeignet als eine Rektifikationsanlage. Sie können so ihren höheren Eigenbedarf decken und eventuell das überschüssige CO₂ verkaufen.

Da kein CO₂ mehr zugekauft werden muss liegt die Amortisationsdauer der Anlage bei 4,67 Jahren, was eine Investition sinnvoll macht.

9 Summary

CO₂ recovery via cold fluidising with CO₂ as cooling agent turns out to be a reasonable alternative to the standard procedure with a rectification column. The separation of the carried along permanent gases O₂ and N₂ out of the fermentation vessel is realised by fluidising the CO₂ at a temperature of – 52 °C (221 K). The solubility of the permanent gases is only slightly above the critical value (demanded for quality reasons) of e.g. 5 µmol / mol for O₂. The installation of a rectification column is therefore needless. The purified CO₂, out of the pilot plant, reaches the demanded purities for beverages. Fermentation Gases can be purified even with a minimum CO₂ concentration of 98.5 % by vol. to the demanded concentration of 99,998 % by vol. The improvement of the permanent gases separation increased the recoverable amount of CO₂ by 30 % by wght., which compensates the additional investment costs. So the pilot plant is able to produce CO₂ at a reduced financial rate than plants with a rectification column actually do.

The needed fluidising temperature of 221 K is realised by an additional low-temperature-stage to the central cooling device. R744 (CO₂) is used as cooling agent. Unlike NH₃, CO₂ has at this temperature a pressure of about 10 bars. Due to this standard compressors can be used. Concerning the safety aspect CO₂ neither is toxic nor flammable.

For separating the permanent gases, the fluidised CO₂ is directed from the condenser to a horizontal installed separation tank. Installed heating sections improve the separation and neutralise the super cooling in the separation tank. By this, more permanent gases get separated and e.g. the O₂-concentration is lowered under the equilibrium concentration.

Due to special basic conditions (e.g. evaporation temperature of the central cooling device or the minimal operating pressure of the recovery system), the pilot plant is not able to work at a fluidising temperature of 221 K. Instead of this it works at 229 K. Therefore the recovery can start at the earliest 18 h after the fermentation started and the separation of the permanent gases declines. Compared with the fluidising at 221 K the O₂-concentration rises from 5 µmol / mol to 27 µmol / mol.

Nevertheless, it was possible to demonstrate via the CO₂ gaining quote (CGQ) of 68.3 % that the new developed system is more efficient than a recovery system with rectification column with a CGQ 53.8 %. The cold fluidising method is therefore more adequate, than a system with a rectification column, for breweries which have due to their portfolio a higher CO₂ demand. They can cover their own needs and sell the surplus.

This surplus of CO₂ lowers the payback time to 4.67 years. So the cold fluidising recovery system is a sense full investment as it has a higher efficiency at a similar energy demand compared to standard methods.

10 Quellenverzeichnis

1. <http://www.ipcc.ch>, 21.10.2009
2. N.N. (1986). CO₂-Rückgewinnung in der Brauerei. Brauwelt, Nr. S. 2449 - 2450
3. Manger, H.-J., Evers, H. (2002). Kohlendioxid und CO₂-Gewinnungsanlagen. Berlin: VLB-Fachbücher
4. Vrabec, J. (2005). VLE of the ternary mixture Nitrogen+Oxygen+Carbon Dioxide from - 55 to - 20 °C
5. Großer, A. (2006). Thermodynamische Modellierung der Rückgewinnung von Gärungs-CO₂ und Kostenreduzierung des Prozesses durch Einsatz des Kältemittels CO₂. Freising: TU München, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, Dissertation
6. Harder, S.-D. (1997). An Update on CO₂ Recovery Systems and Quality in the Brewing Industry. MBAA Technical Quaterly, Nr. 34, S. 235 - 239
7. Buchhauser, U., Vrabec, J., Faulstich, M., Meyer-Pittroff, R. (2008). CO₂ Recovery: Improved Performance with a Newly Developed System. MBAA Technical Quaterly, Nr. 45, S. 84-89
8. Krinninger, K. (1997). Viele kleine Bläschen. Getränkeindustrie, Nr. 4, S. 196 - 200
9. Krinninger, K.-D. (1996). Kohlendioxid-Kohlensäure-CO₂: Herstellung, Verteilung, Anwendung. Landsberg/Lech: Verlag Moderne Industrie
10. Bräutigam, G. (1983). Technische Anorganische Chemie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
11. Krinninger, K.-D. (2001). Tödlicher Geist. Die Privatbrauerei, Nr. 7/8, S. 26 - 30
12. Haffmans, B. (1996). CO₂-Rückgewinnungsanlagen Teil 1: Gründe für die CO₂-Rückgewinnung, Kostenrechnung, Aufgaben einer CO₂-Rückgewinnungsanlage. Brauindustrie, Nr. 3, S. 172 - 175
13. Falbe, J. ed. (1995). Römp Chemie Lexikon. ed. Vol. 3. Georg-Thieme-Verlag: Stuttgart
14. Span, R., Wagner, W. (1996). A New Equation for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. Journal of Physical Chemistry Reference Data, Nr. 25, S. 1513 - 1532
15. Meyer-Pittroff, R. (1973). Die Aufstellung einer kanonischen Zustandsgleichung für Kohlendioxid durch Approximation verschiedenartiger Vorgabewerte. München: TU München, Dissertation
16. Jessop, P. G., Leitner, W. (1999). Chemical Synthesis using Supercritical Fluids. Weinheim, Toronto: Wiley-VCH
17. Meyer-Pittroff, R. (2003). Technische Thermodynamik - Vorlesungsskript. Freising: TU München
18. Fabian, P. (2002). Leben im Treibhaus. Berlin: Springer Verlag
19. N.N. (2002). CO₂ in der Gärungsindustrie. Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gaststätten
20. Narziß, L. (1995). Abriß der Bierbrauerei. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag
21. Lorentzen, G., Pettersen, J. (1993). A new, efficient and environmentally benign system for car air-conditioning. International Journal of Refrigeration, Nr. 16, S. 4-12

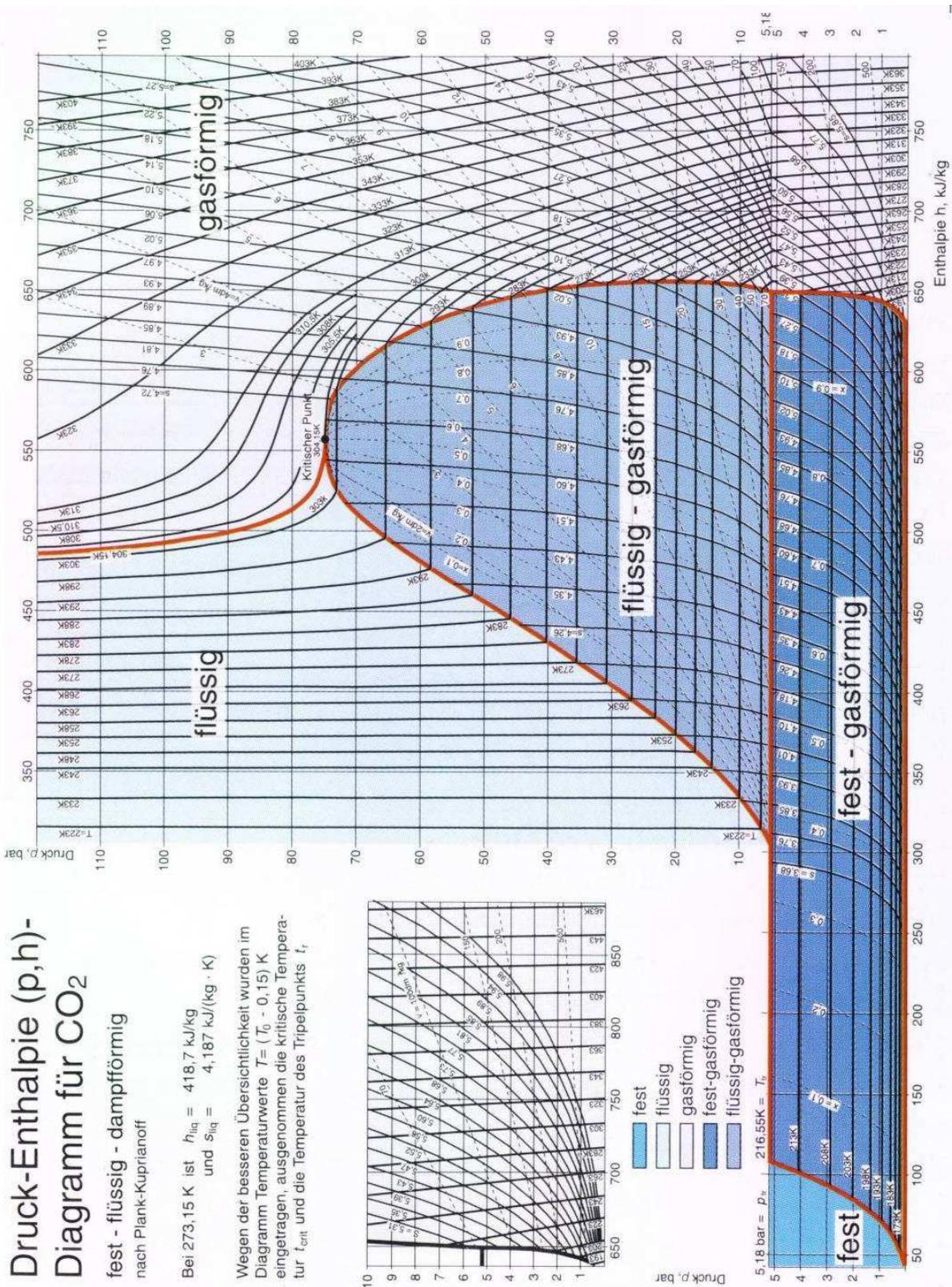
22. Köhler, J. (1998). A transcritical refrigeration cycle with carbon dioxide for bus air conditioning and transport refrigeration. In The International Symposium on HCFC Alternative Refrigerants am: 1998 in Kobe, Japan
23. Haaf, S. (2003). Kälteanlagen für Supermärkte mit alternativen Kältemitteln. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 11, S. 508 - 512
24. Heinbokel, B. (2001). CO₂ als Kälteträger in der Supermarktkühlung. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 10, S. 384 - 388
25. Balling, C. J. (1854). Die Bierbrauerei wissenschaftlich begründet und practisch dargestellt. Prag: Tempsky Verlag
26. Latz-Weber, H. (2004). Konzentrationswelle. Brauindustrie, Nr. 9, S. 36 - 38
27. Sloesen, J. (2004). Verbesserung der Qualität der Kohlensäure bei der Rückgewinnung. Brauwelt, Nr. 44, S. 1408 - 1409
28. Stichtenoth, J. (2002). CO₂-Rückgewinnung und CO₂-Management in der Brauerei. In Technologisches Seminar am: 2002 in Weihenstephan
29. Härtl, M. (2007). Entwicklung und Inbetriebnahme von Spurenanalytik zur Qualitätsbestimmung von Gärungskohlendioxid im Hinblick auf die Optimierung bestehender Rückgewinnungsanlagen. Freising: TU München, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, Dissertation
30. Manger, H.-J. (1999). Sauerstoff im Brauwasser. Brauwelt, Nr. 1/2, S. 23 - 25
31. Back, W. (2003). Neue Erkenntnisse in der Sudhaustechnologie. Brauwelt, Nr. 6/7, S. 129
32. http://bundesrecht.juris.de/zzulv_1998/_5.html, 27.11.2006
33. Bandy, T. C. J. (2000). CO₂ Generation and Harvesting. MBAA Technical Quaterly, Nr. 37, S. 255 - 260
34. Martin, E. G. (1970). A Carbon Dioxid System Design. MBAA Technical Quaterly, Nr. 7, S. 21 - 28
35. Bender, H. (2006). Persönliche Mitteilung. Krones AG: Freising
36. <http://www.wittemann.com/rec.htm>, 08.01.2006
37. N.N (2002). Vom Erdöl bis zur Getränkeflasche. Brauindustrie, Nr. 6, S. 12 - 13
38. Fohr, M. (2001). Versorgungstechnik in Brauereien Teil 1: Einsatz und Rückgewinnung von CO₂. Brauwelt, Nr. 30/31, S. 1175 - 1177
39. Hutkins, R. W. (2006). Microbiology and technology of fermented foods. Iowa: Blackwell Publishing
40. <http://www.haffmans.nl>, 10.01.2006
41. Großer, A., Stichtenoth, J. (2004). CO₂-Rückgewinnung in Brauereien. Brauindustrie, Nr. 6, S. 40 - 43
42. Haffmans, B. (1996). CO₂-Rückgewinnungsanlagen Teil 2: Auslegung der CO₂-Anlage-H₂S-Entfernung. Brauindustrie, Nr. 5, S. 353 - 358
43. Renz, H. (2000). Halbhermetische Hubkolben- und Schraubenverdichter für CO₂-Kaskadensysteme. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 9, S. S. 409 - 412
44. Stecklina, R. (1993). Entwicklung eines ölfreien, aerostatisch gelagerten Hubkolbenverdichters. Aachen: RWTH Aachen, Dissertation
45. Fröhlich, F. (1961). Kolbenverdichter - Thermodynamische Grundlagen, Berechnung, Konstruktion und Betriebsverhalten. Berlin: Springer Verlag
46. <http://www.drucklufttechnik.de/www/temp/drucklft.nsf/b741591d8029bb7dc1256633006a1729/5BEB2B672E7195CCC1256625007A514E?OpenDocume nt>, 15.01.2007
47. Hainbach, C. ed. (2005). Pohlmann Taschenbuch der Kältetechnik. C.F. Müller Verlag: Heidelberg

48. http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/7/tc/waerme/praktikum/einfuehrung/bilder/alt_rohr.gif, 27.02.2007
49. Stichtenoth, J. (2003). Kraft-Wärme-Stoff-Kopplung mit einer festkeramischen Brennstoffzelle in einer Brauerei. Freising: TU München, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, Dissertation
50. Jäger, P. (1986). CO₂-Rückgewinnung und CO₂-Verbrauch im Brauerei und AF-Betrieb. In 36. Arbeitstagung Österreichischer Braumeister und Brauereitechniker am: 1986 in Gräfelfing
51. Haffmanns, B. (1996). CO₂-Rückgewinnungsanlagen Teil 3: O₂-Reduzierung - Spezielle Maßnahmen. Brauindustrie, Nr. 6, S. 455 - 457
52. Selz, P. (1991). The Removal of Oxygen from Liquid CO₂. MBAA Technical Quaterly, Nr. 28, S. 38 - 40
53. Breywisch, D. (2000). Verfahren zur weitgehenden Abtrennung von Sauerstoff aus Sauerstoff enthaltendem flüssigem Kohlendioxid unter Zufuhr von Wärme. Europäische Patentanmeldung: EP 1063198A1
54. Jenkin, M. (1997). The Tropospheric Degradation of Volatile Organic Compounds: A Protocol for Mechanism Development. Atmospheric Environment, Nr. 31, S. 81 - 104
55. Kuchling, H. (2001). Taschenbuch der Physik. Leipzig: Carl-Hanser Verlag
56. Manger, H.-J. (2006). Kälteanlagen in der Brau- und Malzindustrie. Berlin: VLB Berlin
57. N.N. (2006). Kältetechnik - Einführung in die Grundlagen. Nordborg: Danfoss
58. Küttner, K.-H. (1992). Kolbenverdichter. Berlin: Springer-Verlag
59. Dubbel, H. (2005). Taschenbuch für den Maschinenbau. Berlin: Springer-Verlag
60. <http://de.wikipedia.org/wiki/Plattenk%C3%BChler>, 25.09.2008
61. Gernemann, A. (2003). Konzeption, Aufbau und energetische Bewertung einer zweistufigen CO₂ – Kälteanlage zur Kältebereitstellung in gewerblichen Normal- und Tiefkühlanlagen (Supermarkt). Essen: Universität Duisburg-Essen, Maschinenwesen, Dissertation
62. Jungnickel, H. (1990). Grundlagen der Kältetechnik. Berlin: Verlag Technik
63. Plank, R. (1956). Handbuch der Kältetechnik. 4, Die Kältemittel, Karlsruhe:
64. Kälte-Klima-Solutions (2003). KK-Project. Computer Program
65. Fischer, B. (2002). Kohlendioxid – Kohlensäure – Geschichte eines interessanten Stoffes. KI Luft- und Kältetechnik, Nr. 9, S. 403 - 406
66. Cube, H. L. v. ed. (1997). Lehrbuch der Kältetechnik Band 1. C.F. Müller Verlag: Karlsruhe
67. Zenner, G. H. (1963). Liquid-Vapor equilibrium compositions of Carbon Dioxide-Oxygen-Nitrogen mixtures. In Chemical Engineering Progress Symposium Series am: 1963 in
68. Fredeslund, A., Sather, G.A. (1970). Gas-Liquid Equilibrium of the Oxygen-Carbon Dioxid System. Journal of Chemical and Engineering Data, Nr. 15, S. 17 - 22
69. Dodge, B. F. Dunbar, Atherton K. (1927). An Investigation of the Coexisting Liquid and Vapor Phases of Solutions of Oxygen and Nitrogen. Journal of the American Chemical Society, Nr. S. 591 - 610
70. Arai, Y. Kaminishi, Gen-Ichi (1971). The Experimental Determination of the p-V-T-x-Relations for the Carbon dioxide-Nitrogen and the Carbon dioxide-Methane Systems. Journal of Chemical Engineering of Japan, Nr. 4, S. 113 - 122

71. Vrabec, J., Kedia, G., Buchhauser, U., Meyer-Pittroff, R., Hasse, H. (2008). Thermodynamic models for vapor-liquid equilibria of nitrogen + oxygen + carbon dioxide at low temperatures. *Cryogenics*, Nr. 49, S. 72-79
72. N.N. (2003). Spezifikation für Tedlar Gasbeutel. Müllheim: ANALYT-MTC GmbH
73. Wittkowski, R. Matissek, R (1992). Capillary gas chromatography in food control and research. Hamburg: Behr's Verlag
74. Böcker, J. (1997). Chromatographie. Würzburg: Vogel Buchverlag
75. Rödl, W. Wölm, G (1976). Grundlagen der Gaschromatographie. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
76. Brunnée, C. (1964). Massenspektrometrie. München: Verlag Karl Thiemig KG
77. Pollex, O. (2003). Betriebs- und Wartungsanleitung der CO₂-Verflüssigungsanlage. Flensburg: York Deutschland GmbH
78. Statistisches Bundesamt Deutschland (2002): Produktion im Produzierenden Gewerbe. Wiesbaden
79. Thommen, J.-P. Achleitner, Ann-Kristin (1999). Allgemeine Betriebswirtschaftslehre. Wiesbaden: Gabler Verlag

Anhang A: Druck, Enthalpie – Diagramm von CO₂ [63]

Die Darstellung entspricht nicht mehr dem aktuellsten Stand. Da es aber keine bessere graphische Darstellung gibt, wurde sie dennoch hier eingefügt.



Anhang B: Messbereiche der Messfühler an den Kälteanlagen und der Gewinnungsanlage

Messpunkte an den Kälteanlagen	Messbereich	Einheit
Druck Saugleitung Zentralkälteanlage	0 – 20	bar
Temperatur Saugleitung Zentralkälteanlage	- 170 – 50	°C
Druck Verdampfung Zentralkälte	0 – 20	bar
Temperatur Verdampfung Zentralkälte	- 50 – 50	°C
Verdampfungstemperatur Tieftemperaturkreislauf	- 170 – 50	°C
Verflüssigungstemperatur Tieftemperaturkreislauf	- 50 – 400	°C
Öltemperatur CO ₂ -Kältekompressor	- 10 – 110	°C
Saugdruck CO ₂ -Kältekompressor	0 – 10	bar
Leistungsposition CO ₂ -Kältekompressor	0 – 100	%
Motorstrom CO ₂ -Kältekompressor	0 – 100	A
Öldruck CO ₂ Kältekompressor	0 – 10	bar
Messpunkte an der CO₂-Gewinnungsanlage	Messbereich	Einheit
O ₂ -Gehalt im Gärungsgas	0 – 3000	µmol / mol
Massenstrom Gärungsgas	0 – 1000	kg/h
Temperatur im Gaswäscher	- 10 – 110	°C
Druck im Gaswäscher	0 – 6	bar
O ₂ -Konzentration im Gaswäscher	0 – 3000	µmol / mol
Inhalt Ballon	0 – 100	%
Temp. Austritt Stufe 1 CO ₂ -Kompressor 1	100 – 200	°C
Druck Austritt Stufe 1 CO ₂ -Kompressor.1	0 – 6	bar
Temp. Eintritt Stufe 2 CO ₂ -Kompressor 1	- 10 – 110	°C
Druck Austritt Stufe 2 CO ₂ -Kompressor 1	0 – 20	bar
Temperatur Austritt CO ₂ -Kompressor 1	- 10 – 110	°C
Stromaufnahme CO ₂ -Kompressor 1	0 – 100	A
Temp. Austritt Stufe 1 CO ₂ -Kompressor 2	100 – 200	°C
Druck Austritt Stufe 1 CO ₂ -Kompressor 2	0 – 20	bar
Temp. Eintritt Stufe 2 CO ₂ -Kompressor 2	- 10 – 110	°C
Druck Austritt Stufe 2 CO ₂ -Kompressor 2	0 – 20	bar
Temperatur Austritt CO ₂ -Kompressor 2	- 10 – 110	°C
Stromaufnahme CO ₂ -Kompressor 2	0 – 100	A

Druck Trocknerkolonne 1	0 – 20	bar
Temperatur Trocknerkolonne 1	- 50 – 400	°C
Druck Trocknerkolonne 2	0 – 20	bar
Temperatur Trocknerkolonne 2	- 50 – 400	°C
Durchfluss Spülgas Trockner	0 – 100	kg/h
Druck Reinigerkolonne 1	0 – 20	bar
Temperatur Reinigerkolonne 1	- 50 – 400	°C
Druck Reinigerkolonne 2	0 – 20	bar
Temperatur Reinigerkolonne 2	- 50 – 400	°C
Durchfluss Spülgas Reiniger	0 – 100	kg/h
Taupunkt	- 90 – - 10	°C
Druck Separationstank	0 – 20	bar
Temperatur Separationstank	- 50 – 50	°C
Druck CO ₂ -Lagertank	- 1 – 40	bar
Inhalt CO ₂ -Tank	0 – 35000	kg
Temperatur Austritt Lagertank	- 50 – 50	°C
Druck Austritt Lagertank	0 – 20	bar
O ₂ -Konzentration im Verdampfer	0 – 300	µmol / mol